Zur Kenntnis von Hydriden, Doppelhydriden und Methoxiden des Zinns

Maria-Regina Kula

1962

Zur Kenntnis von Hydriden, Doppelhydriden und Methoxiden des Zinns

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Maria-Regina Kula

aus

Berlin

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.62

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinem Vater zum Andenken,
meiner Mutter zum Dank

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1959 bis Mai 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg,

möchte ich für sein Wohlwollen und seine stete Bereitschaft in der Unterstützung der Arbeit sehr herzlich danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr.rer.nat. Eberhard Amberger

danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen und Hinweise.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Beschreibung der Ergebnisse	3
21	Darstellung eines Polystannans $(SnH_2)_x$	3
211	Darstellung und Struktur des Calciumstannids CaSn	3
212	Versuche zur Darstellung von Polystannan in Analogie zur Darstellung von Polysilan und Polygerman	5
2121	Reaktionsbedingungen	5
2122	Umsetzung von Calciumstannid bei Raumtemperatur	6
2123	Zusammenfassendes Ergebnis	6
213	Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium	7
2131	Einfluss der Reaktionstemperatur	7
2132	Einfluss der Reaktionszeit	8
2133	Einfluss der Legierung	8
2134	Einfluss des Ammoniumjodid-Überschusses	9
2135	Herkunft des während der Reaktion entstehenden Wasserstoffs	9
2136	Herkunft des im Rückstand gefundenen Wasserstoffs	10
214	Umsetzung von Calciumstannid mit Chlorwasserstoff bei -78°C in Tetrahydrofuran	11
215	Umsetzung von Calciumgermanid mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak	12
22	Darstellung eines Zinn(II)-boranats $Sn(BH_4)_2$	13
221	Umsetzung von Zinn(II)-halogeniden mit Lithiumboranat	14
222	Umsetzung von Zinndiäthyl mit Diboran	14
223	Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran	14
2231	Darstellung eines Zinn(II)-methoxids $Sn(OMe)_2$	14
2232	Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Tetrahydrofuran	15
2233	Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Diäthyläther	15
2234	Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Dimethyläther	17
2235	Deutung des Reaktionsablaufes	17
23	Darstellung von Organozinnmethoxiden $R_nSn(OMe)_{4-n}$	18
231	Darstellung von Triäthylzinn-methoxid	18
232	Darstellung von Diäthylzinn-dimethoxid	18
233	Versuche zur Darstellung eines Trimethylzinn-methoxids	19
234	Darstellung eines Dimethylzinn-dimethoxids	22
235	Darstellung von Tributylzinn-methoxid	23
236	Darstellung eines Triphenylzinn-methoxids	23

Seite

24 Darstellung von Organostannanen R_nSnH_{4-n} 23

241 Umsetzung von Organozinn-methoxiden mit Diboran 23

242 Darstellung von Zinn(IV)-methoxid und Umsetzung mit Diboran . . . 26

243 Umsetzung von Zinnamiden mit Diboran 29

3 Beschreibung der Versuche 31

31 Allgemeines 31

311 Apparatur 31

312 Reaktionsmedien 32

313 Ausgangsstoffe 33

32 Versuche 1 bis 48 35

Versuch 1: Darstellung von CaSn aus den Elementen 35

Versuch 2: Darstellung von CaSn aus den Elementen im abgeschlossenen System 35

Versuch 3: Darstellung von CaGe aus Germanium und Calciumhydrid 36

Versuch 4: Umsetzung von CaSn mit wasserfreier Essigsäure bei Raumtemperatur 36

Versuch 5: Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur 37

Versuch 6: Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther bei Raumtemperatur 37

Versuche 7-15: Umsetzung von CaSn mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak 38

Versuche 16, 17: Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei -78°C 42

Versuch 18: Umsetzung von CaGe mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak 43

Versuch 19: Darstellung von Zinn(II)-methoxid 44

Versuch 20: Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Tetrahydrofuran bei 0°C 45

Versuch 21: Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Tetrahydrofuran bei -78°C 45

Versuche 22-26: Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Diäthyläther bei -78°C 46

Versuch 27: Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Dimethyläther bei -78°C 51

Versuch 28: Umsetzung von Triäthylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol 51

Versuch 29: Umsetzung von Diäthylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol 52

Seite

Versuch 30: Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol 53

Versuch 31: Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Pentan 53

Versuche 32-34: Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat ohne Lösungsmittel 54

Versuch 35: Untersuchung der bei den Versuchen 32-34 erhaltenen Flüssigkeiten im Gaschromatographen 56

Versuch 36: Umsetzung von Dimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol 58

Versuch 37: Untersuchung des Rückstandes von Versuch 34 59

Versuch 38: Methanolyse von Triphenylzinn-diäthylamid 60

Versuch 39: Methanolyse von Tributylzinn-diäthylamid 60

Versuch 40: Methanolyse von Zinn-tetrakis-diäthylamid 61

Versuch 41: Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran in Diäthyläther 61

Versuch 42: Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan 62

Versuch 43: Umsetzung von Triphenylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan 63

Versuch 44: Umsetzung von Tributylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan 64

Versuch 45: Umsetzung von Diäthylzinn-dimethoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan 64

Versuch 46: Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan 65

Versuch 47: Umsetzung von Tributylzinn-diäthylamid mit Diboran bei -78°C in Pentan 67

Versuch 48: Umsetzung von Zinn-tetrakis-diäthylamid mit Diboran bei -78°C in Pentan 68

4 Zusammenfassung 69

5 Literaturverzeichnis 72

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Bei Betrachtung der Wasserstoffverbindungen der IV.Gruppe des Periodensystems fällt auf, dass die Reihe der Hydride mit grösseren Kettenlängen beim Zinn rasch abbricht:

CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ..... $(CH_2)_x$

SiH_4, Si_2H_6 ..... $Si_{10}H_{22}$ ..... $(SiH_2)_x$

GeH_4, Ge_2H_6 ..... Ge_5H_{12} ..... $(GeH_2)_x$

SnH_4, Sn_2H_6

PbH_4

Während Germanium neben dem sehr beständigen Polygerman $(GeH_2)_x$ noch sämtliche Glieder Ge_nH_{2n+2} bis zum relativ beständigen Pentagerman Ge_5H_{12} zu bilden vermag, bildet Zinn neben dem recht beständigen Monostannan SnH_4 nur ein (erst in neuester Zeit bekannt gewordenes [1]) Distannan Sn_2H_6. Zur Zeit der Aufgabenstellung war nur das Monostannan bekannt. Wenn es gelänge, das Polystannan darzustellen, könnte man aus Analogiegründen mit den Silicium- und Germaniumreihen erwarten, dass die Zinnwasserstoffreihe erschliessbar ist. Es gibt zwei präparative Möglichkeiten, um die höheren Silane und Germane darzustellen. Entweder man zersetzt Dimagnesium-silicid oder -germanid, Mg_2Si bzw. Mg_2Ge, mit wässrigen Säuren, wobei nach der schematischen Gleichung:

$$Mg_2Si \xrightarrow{HCl} MgCl_2 + SiH_4 + Si_2H_6 + ... + H_2 \qquad (1)$$

die Reihe der höheren Hydride gebildet wird. Oder man unterwirft die beim Zersetzen von Calcium-monosilicid bzw. -monogermanid, CaSi bzw. CaGe, mit Säuren erhaltenen polymeren Hydride der thermischen Behandlung im Hochvakuum. Diese zerfallen dabei in die flüchtigen, niedermolekularen Hydride [6,7]:

$$x\,CaGe + 2x\,HCl \longrightarrow x\,CaCl_2 + (GeH_2)_x \qquad (2)$$

$$(GeH_2)_x \longrightarrow Ge + GeH_4 + Ge_2H_6 + Ge_3H_8 + ... H_2. \qquad (3)$$

Übertragen auf das Zinn, versagt die erste der beschriebenen Methoden. Magnesiumstannid Mg_2Sn wird durch Säuren hauptsächlich zu Zinn bzw. Zinnsalz und Magnesiumsalz zersetzt. Nur wenig Monostannan SnH_4 wird gebildet. Um daher gegebenenfalls höhere Glieder des Zinnwasserstoffs über das Polystannan $(SnH_2)_x$ durch Thermolyse zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, Methoden zur Darstellung des (noch nicht bekannten) Polystannans $(SnH_2)_x$ zu finden.

Daneben sollten die Darstellung und Eigenschaften von Boranaten des Zinns untersucht werden. Von den Elementen der IV.Hauptgruppe sind bisher keine Boranate bekannt. A.K.HOLLIDAY und W.JEFFERS [35] schliessen aus den Zerfallsprodukten bei der Umsetzung von Zinntetramethyl mit Aluminiumboranat auf die intermediäre Bildung von Dimethylzinn-diboranat. Bei der analogen Umsetzung von Bleitetramethyl soll Trimethylblei-boranat als Zwischenprodukt entstehen. Die Verbindungen konnten jedoch nicht isoliert werden.
Versuche zur Darstellung eines Boranats erschienen am aussichtsreichsten beim 2wertigen Zinn, da es eine geringere Elektronegativität und einen grösseren Ionenradius hat als das 4wertige Zinn. Beide Einflüsse erhöhen die Stabilität des Boranats.

2 Beschreibung der Ergebnisse

21 Darstellung eines Polystannans $(SnH_2)_x$

211 Darstellung und Struktur des Calciumstannids CaSn

Das System Calcium-Zinn wurde von W.HUME-ROTHERY [2] eingehend thermisch und mikroskopisch untersucht. Seine Ergebnisse zeigt Abbildung 1.

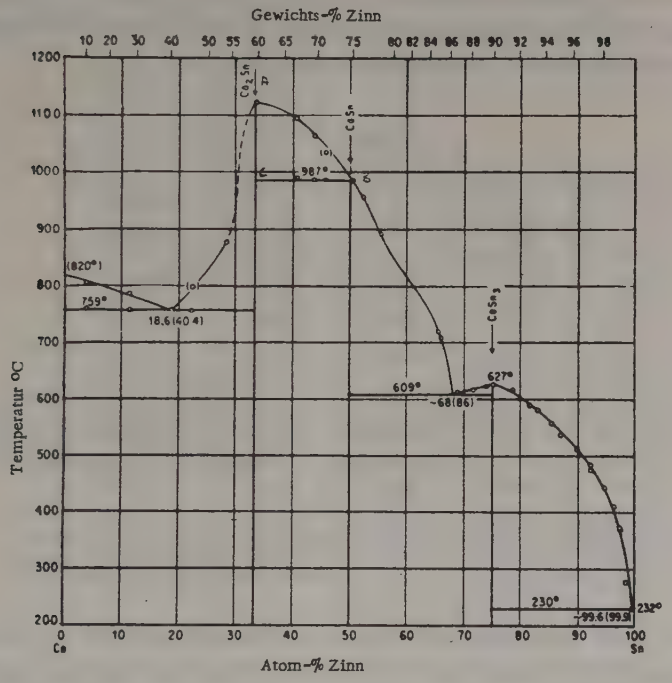


Abb. 1 Schmelzdiagramm des Systems Calcium-Zinn

Entlang der Kurve AB ist festes Dicalciumstannid Ca_2Sn im Gleichgewicht mit der zinnreicheren Schmelze, beide reagieren miteinander längs BC bei 987°C zu Calciumstannid CaSn (verdecktes Maximum). Beim raschen Abkühlen einer äquimolaren Ca-Sn-Schmelze wird man also neben CaSn auch Dicalciumstannid Ca_2Sn - umhüllt von Calciumstannid CaSn - und Calcium-Zinn-Gemische wechselnder Zusammensetzung erhalten.

Calciumstannid CaSn wurde in der vorliegenden Arbeit durch Zusammenschmelzen von reinem Zinn und reinem Calcium im Molverhältnis 1 : 1 gewonnen. Es wurden 2 Legierungen (A, B) erschmolzen. Dabei wurde 3 bzw. 4 Stunden auf 1000° bzw. 1100°C erhitzt und 2 bzw. 5 Stunden bei 850°C getempert. Um Verluste an Calcium zu vermeiden, wurde mit Argon als Schutzgas gearbeitet (Versuche 1 und 2).

Die Kristallstruktur des Calciumstannids CaSn, in dem (vgl. unten) gewinkelte -Sn-Sn-Sn-Ketten vorliegen, wurde von P.ECKERLIN, H.J.MEYER und E.WÖLFEL [3] untersucht. Calciumstannid ist isotyp mit Calciumsilicid CaSi und Calciumgermanid GaGe. Es bildet eine rhombische Elementarzelle. Die physikalischen Konstanten der drei Verbindungen zeigt Tabelle 1:

Tabelle 1

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Kettenwinkel
CaSi[4]	3.91	4.59	10.80	105°
CaGe[3]	4.001	4.575	10.84	100.7°
CaSn[3]	4.349	4.821	11.52	96.6°
	d Ca-Ca [Å]	d Ca-X [Å]	d X-X [Å]	Ca-Radiendifferenz
CaSi[4]	3.69	3.11	2.47	-2.1%
CaGe[3]	3.56	3.11	2.60	-5.2%
CaSn[3]	3.79	3.27	2.90	-4.7%

Die Zelle ist beim Calciumstannid etwas aufgeweitet, entsprechend dem grösseren Raumbedarf des Zinns. Beim Vergleich der Gitterkonstanten a, b und c fällt auf, dass sich in der homologen Reihe der Übergang vom Germanium zum Zinn viel stärker auswirkt als der Übergang vom Silicium zum Germanium. Aus den an Einkristallen gemessenen Atomabständen lassen sich die Radien der Calciumatome errechnen. Sie zeigen gegenüber dem von PAULING mit 1.91 Å angegebenen Atomradius des Calciums (für KZ = 8) negative Abweichungen, wie in der letzten Spalte der Tabelle 1 angegeben ist. Die Radiendifferenz liegt in der Grössenordnung einiger Zintlphasen, man kann also eine gewisse (sicher nur geringe) Polarisierung der Verbindung annehmen.

Beim Calcium-stannid liegen, in Analogie zur Struktur des Calcium-silicids und -germanids, in Richtung der a-Kante der rhombischen Zelle gewinkelte Zinnketten, in die von oben und unten die Calciumatome hereinragen. Eine schematische, zweidimensionale Darstellung zeigt Abbildung 2.

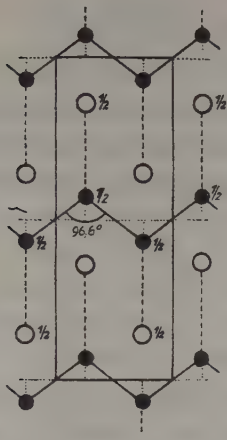


Abb. 2
Schematische Darstellung
der Calciumstannid-Struktur

● Zinn
○ Calcium

Auf ihr ist zu sehen, dass die im Polystannan $(SnH_2)_x$ zu erwartenden Zinnketten im Calciumstannid CaSn schon vorgebildet sind.

212 Versuche zur Darstellung von Polystannan in Analogie zur Darstellung von Polysilan und Polygerman

2121 Reaktionsbedingungen

P.ROYEN und R.SCHWARZ [5,6] erhielten beim Behandeln von Calciumgermanid CaGe mit 20proz. Salzsäure oder einem Gemisch aus Wasser, Eisessig und Äthanol (1:1:1) unter Luftausschluss in quantitativer Reaktion das polymere Hydrid $(GeH_2)_x$ als gelben, luftempfindlichen, bis 135°C beständigen Körper:

$$x\,CaGe + 2x\,HCl \longrightarrow (GeH_2)_x + x\,CaCl_2. \qquad (2)$$

R.SCHWARZ und F.HEINRICH [7] berichten über die analoge Darstellung des Polysilans $(SiH_2)_x$ aus Calciumsilicid durch Umsetzen mit Chlorwasserstoff in wasserfreiem Alkohol oder Eisessig unter Luftausschluss:

$$x\,CaSi + 2x\,HCl \longrightarrow (SiH_2)_x + x\,CaCl_2 \qquad (4)$$

Diese Reaktionen zur Darstellung des Polystannans $(SnH_2)_x$ heranzuziehen, verbot sich von selbst, als sich zeigte, dass Calciumstannid von Wasser und Alkoholen rasch unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird. Darum wurde zunächst versucht, mit wasserfreier Essigsäure oder in einem Äther mit strömendem Chlorwasserstoff zu arbeiten.

2122 Umsetzung von Calciumstannid bei Zimmertemperatur

21221 mit wasserfreier Essigsäure

1.27 mMol Calciumstannid wurden unter Argon mit 30 ml Essigsäure umgesetzt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung trat Zersetzung ein. Es verblieb nach 2 Stunden feinvernetztes Zinn (Fp. 230° statt 232°) als Rückstand:

$$CaSn + 2\,HAc \longrightarrow CaAc_2 + Sn + H_2 \qquad (5)$$

(Versuch 4).

21222 mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran

1.47 mMol Calciumstannid wurden unter Argon mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran umgesetzt. Im Verlauf von 3 Stunden war das Calciumstannid unter lebhafter Wasserstoffentwicklung in Zinn(II)-chlorid (tetrahydrofuran-unlöslich) und Calciumchlorid (tetrahydrofuran-löslich) übergegangen:

$$CaSn + 4\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + SnCl_2 + 2\,H_2 \qquad (6)$$

(Versuch 5).

21223 mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther

2.67 mMol Calciumstannid wurden in Diäthyläther mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Nach anfangs reger Wasserstoffentwicklung trat langsame Weiterreaktion zu Zinn(II)-chlorid und Calciumchlorid ein (siehe oben), die in Diäthyläther beide unlöslich sind (Versuch 6).

2123 Zusammenfassendes Ergebnis

Das Calciumstannid CaSn verhält sich wie eine Legierung aus Calcium und Zinn. Die verwendete Säure oxydiert das Calcium und führt es unter Wasserstoffentwicklung in das entsprechende Salz über ($Ca + 2\,HX \longrightarrow CaX_2 + H_2$). Dieser Vorgang läuft um so rascher ab, je stärker die Calciumsalze im Reaktionsmedium löslich sind (Essigsäure > Tetrahydrofuran > Diäthyläther).

Auch das Zinn wird, wenn die Protonenaktivität ausreicht, unter Wasserstoffentwicklung in Zinn(II)-salz übergeführt ($Sn + 2\,HX \longrightarrow SnX_2 + H_2$). So war es möglich, in Eisessig das reine Zinn zu isolieren, während mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran und Diäthyläther nur Zinn(II)-chlorid gefasst wurde.

Es war also auf diesem Wege keine dem Polysilan und Polygerman analoge Verbindung des Zinns zu erhalten.

213 Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium

Bei der Gewinnung der Silane und Germane aus Magnesium-silicid bzw. -germanid und Säure kann man in Wasser oder in flüssigem Ammoniak arbeiten. Beide Methoden unterscheiden sich in der Gesamtausbeute und in der prozentualen Zusammensetzung des Rohgemisches. Nachdem es bei den in 212 beschriebenen Versuchen nicht gelang, in Tetrahydrofuran und Diäthyläther ein Polystannan aus Calciumstannid und Chlorwasserstoff herzustellen, wurde nun versucht, in flüssigem Ammoniak bessere Reaktionsbedingungen zu finden und auf diesem Wege ein Polystannan $(SnH_2)_x$ zu gewinnen.

0.5 bis 3 mMol Calciumstannid wurden unter wechselnden Reaktionsbedingungen, wie aus den Tabellen 2-5 ersichtlich, mit Jodwasserstoff (in Form von Ammoniumjodid) in flüssigem Ammoniak umgesetzt (Versuche 7-15). Jodwasserstoff wurde gewählt, weil das entstehende Calciumsalz CaJ_2 am besten in Ammoniak löslich ist. So konnten die überschüssige Legierung CaSn, das gebildete polymere Hydrid $(SnH_2)_x$ und das von der CaSn-Darstellung her vorhandene und durch die CaSn/HJ-Reaktion evtl. neu gebildete Zinn durch einfaches Auswaschen mit flüssigem Ammoniak von den übrigen Reaktionsprodukten befreit werden. Das zurückbleibende, schwarze, nicht trennbare Gemisch aus Polystannan, unumgesetzter Legierung und metallischem Zinn wurde anschliessend auf 550°C erhitzt. Aus der dabei entwickelten Wasserstoffmenge konnte der Gehalt an festem Zinnwasserstoff ermittelt werden.

2131 Einfluss der Reaktionstemperatur (Legierung A)

Tabelle 2 + ZT = Zimmertemperatur

Vers.	CaSn [mMol]	NH_4J [mMol]	Reakt. zeit [h]	Reakt. temp. [°C]	H_2 im Rückst. Mol-%
7	2.53	4.82	45	-78	8.5
8	2.90	11.04	45	-70/-50	5.8
9	2.75	12.40	20	0	1.0
10	2.50	10.36	65	ZT +	0.5

Die Tabelle 2 zeigt, dass die Ausbeute mit steigender Temperatur rasch abnimmt. Als günstigste Arbeitstemperatur erwies sich -78°C, zumal es mit einfachen Mitteln gelingt (CO_2/Methanol), diese Temperatur über längere Zeit konstant zu halten.

2132 Einfluss der Reaktionszeit (Legierung A)

Tabelle 3

Vers.	CaSn [mMol]	NH_4J [mMol]	Reakt. zeit [h]	Reakt. temp. [°C]	H_2 im Rückst. Mol-%	H_2 während Reaktion Mol-%
12	2.76	5.52	10	-78/-70	6.1	17.8
7	2.53	4.82	45	-78	8.5	nicht gem.
13	2.47	9.92	65	-78	10.1	17.9
14	0.46	0.93	186	-78	6.8	18.7

Wie aus Tabelle 3 zu entnehmen ist, lässt sich die Ausbeute an festem Zinnhydrid (= Mol-% H_2 im Rückstand) durch sehr lange Versuchsdauer nicht steigern. Nach 10 Stunden ist die Ausbeute praktisch ebenso gross wie nach 186 Stunden.

2133 Einfluss der Legierung

Tabelle 4

Vers.	CaSn [mMol]	NH_4J [mMol]	Reakt. zeit [h]	Reakt. temp. [°C]	Leg.	H_2 im Rückst. Mol-%	H_2 während Reaktion Mol-%
14	0.46	0.93	186	-78	A	6.8	18.7
15	0.65	1.31	170	-78	B	6.0	6.0
10	2.50	10.36	65	ZT	A	0.5	nicht gem.
11	0.61	2.48	143	ZT	B	0.0	15.4

Ein Einfluss der Darstellungstemperatur und Temperzeiten bei der Darstellung des Calciumstannids auf die Ausbeute an Hydrid ist nicht festzustellen. Ein Unterschied zeigt sich nur in der Menge des bei gleicher Temperatur während der Reaktion entwickelten Wasserstoffes. Das kristalline Gefüge ist bei Legierung B erwartungsgemäss besser ausgebildet und die Zusammensetzung einheitlicher.

2134 Einfluss des Ammoniumjodidüberschusses (Legierung A)

Tabelle 5

Vers.	CaSn [mMol]	NH_4J [mMol]	Reakt. zeit [h]	Reakt. temp. [°C]	H_2 im Rückst. Mol-%	H_2 während Reaktion Mol-%
7	2.53	4.82	45	-78	8.5	nicht gem.
12	2.76	5.52	10	-78/-70	6.1	17.8
13	2.47	9.92	65	-78	10.1	17.9

Nach der erwarteten Reaktionsgleichung:

$$x\,CaSn + 2x\,HJ \xrightarrow{fl.\ NH_3} (SnH_2)_x + x\,CaJ_2 \qquad (7)$$

wurde das Calciumstannid mit Ammoniumjodid zunächst im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Später wurde dieses Verhältnis bis auf 1:4 gesteigert. Ein Einfluss des HJ-Überschusses auf die Ausbeute an $(SnH_2)_x$ war nicht einwandfrei festzustellen. Anscheinend nimmt diese Ausbeute mit steigendem Molverhältnis zu. Eine weitere Erhöhung der Konzentration war nicht möglich, da die erhöhte Dichte der Ammoniakphase das Abdekantieren des Ammoniaks von den festen Reaktionsprodukten ausserordentlich erschwerte.

2135 Herkunft des während der Reaktion entstehenden Wasserstoffs (Tabellen 3 bis 5)

Auszuschliessen ist, dass der während der Umsetzung bei -78°C, also bei tiefer Temperatur gebildete Wasserstoff nur aus der Reaktion von $(SnH_2)_x$ mit Säure stammt:

$$(SnH_2)_x + 2x\,HJ \not\longrightarrow x\,SnJ_2 + 2x\,H_2;$$

denn nach 186 Stunden Reaktionsdauer zwischen CaSn und überschüssigem HJ in flüssigem Ammoniak wurden immer noch 6.8 Mol-% Wasserstoff im Rückstand gefunden.

Wie ein Blick auf das thermische Zustandsdiagramm des Systems Calcium-Zinn (Abb. 1) zeigt, bildet sich das Calciumstannid CaSn bei der Reaktion des festen Dicalciumstannids Ca_2Sn mit der zinnreicheren Schmelze ($Ca_2Sn \longrightarrow 2\,CaSn$). Dem verwendeten Calciumstannid CaSn können deswegen von der Darstellung

her Dicalciumstannid Ca_2Sn und Zinn-Calcium-Gemische Ca/Sn wechselnder Zusammensetzung beigemengt sein. Diese reagieren im Ammonosystem mit dem Jodwasserstoff (Ammoniumjodid) unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Calciumjodid und Zinn:

$$Ca/Sn \xrightarrow{2\ HJ} CaJ_2 + H_2 + Sn.$$

Diese Deutung erklärt zugleich zwanglos, warum die bei der Reaktion der Calcium-Zinn-Legierung mit Jodwasserstoff bei -78°C gebildete Wasserstoffmenge bei der gleichen Legierung unabhängig von den sonstigen Reaktionsbedingungen konstant, dagegen je nach Darstellungsart der Legierung verschieden ist.

2136 Herkunft des im Rückstand gefundenen Wasserstoffs
(Tabellen 2-5)

Aus den Versuchen in flüssigem Ammoniak ergibt sich, dass aus dem Calciumstannid nach der Reaktion mit Jodwasserstoff beim Erhitzen bis zu 10 Mol-% Wasserstoff, bezogen auf Calciumstannid, abgespalten werden. Die Menge lässt sich durch längere Versuchsdauer nicht steigern. Der Prozentsatz ist unabhängig von der eingesetzten Legierungsmenge.
Man könnte annehmen, dass eventuell das vorhandene feinverteilte Zinn oberflächlich Wasserstoff absorbiert und beim Erhitzen wieder abgibt. Dagegen spricht die Abhängigkeit der Wasserstoffausbeute von der Umsetzungstemperatur und der Befund, dass bei der Umsetzung von Calciumstannid mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei -78°C kein Wasserstoff im Rückstand gefunden wurde, obwohl hier noch mehr oberflächenaktives Zinn zur Verfügung stand (Versuch 17).
Der bei der Thermolyse gefundene Wasserstoff kann vernünftigerweise nur durch die Annahme gedeutet werden, dass bei der Umsetzung ein polymeres Zinnhydrid - das Polystannan $(SnH_2)_x$ - entstanden ist:

$$x\ CaSn + 2x\ HJ \xrightarrow{fl.\ NH_3} (SnH_2)_x + CaJ_2, \qquad (7)$$

das bei der Thermolyse seinen Wasserstoff abgibt. Dieses Polystannan ist, wie erwartet, unlöslich in Ammoniak, es setzt sich auf dem Calciumstannid ab und hemmt so das Weiterschreiten der Reaktion zwischen CaSn und HJ. Das Polystannan kann von der überschüssigen Legierung nicht mechanisch abgetrennt

werden. Bis jetzt ist noch kein Lösungsmittel für das Polystannan (oder -silan und -german) bekannt. Da der polymere Charakter auf einer Zinn-Zinn-Verknüpfung beruht, ist es auch ziemlich ausgeschlossen, ein Lösungsmittel zu finden. Um das Polystannan zu isolieren, müsste man das überschüssige Calciumstannid solvolytisch zersetzen und die Solvolyseprodukte herauslösen. Bei allen Versuchen in dieser Richtung (Behandlung mit Wasser, Alkohol und Säuren) wurde aber gleichzeitig das vorhandene Polystannan zerstört. Eine Unterscheidung von Polystannan und Calciumstannid durch die Menge des bei der Solvolyse pro Mol Zinn gebildeten Wasserstoffs

$$(SnH_2) + 2\,HX \longrightarrow SnX_2 + 2\,H_2; \qquad CaSn + 4\,HX \longrightarrow CaX_2 + SnX_2 + 2\,H_2$$

ist nicht möglich. Auch bei geringster Einwaage (73 mg CaSn) und sehr langer Reaktionsdauer (186 h) konnte kein vollständiger Umsatz von CaSn und HJ in flüssigem Ammoniak zu $(SnH_2)_x$ erzielt werden.

214 Umsetzung von Calciumstannid mit Chlorwasserstoff bei -78°C in Tetrahydrofuran

Da die Ausbeute von Polystannan in flüssigem Ammoniak stark temperaturabhängig ist (siehe Tabelle 2) und bei Zimmertemperatur praktisch gleich Null wird, lag die Vermutung nahe, dass die Versuche 4-6 (Umsetzung von CaSn mit HAc bzw. HCl) deshalb scheiterten, weil das Hydrid bei den angewandten Temperaturen gegen Säure nicht mehr beständig ist. Um dies zu prüfen, wurde die Umsetzung mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei -78°C wiederholt. Essigsäure ist unterhalb von +17°C nicht mehr zu verwenden (Erstarrungspunkt: 16.6°C). In Tetrahydrofuran ist die Energiebilanz der Reaktion am günstigsten, da das Calciumchlorid darin löslich ist.
0.88 mMol Calciumstannid (leichter reagierende Legierung A) wurden zu diesem Zweck in 10 ml scharf getrocknetem Tetrahydrofuran mit überschüssigem Chlorwasserstoff bei -78°C umgesetzt. Die Lösung über der Legierung blieb völlig klar - es hatte sich kein Zinn(II)-chlorid gebildet. Nach 20 Stunden wurden 0.89 mMol Wasserstoff abgepumpt (CaSn : H_2 = 1 : 1). Im Verlauf von weiteren 45 Stunden stieg die Temperatur bis -30°C, es bildete sich eine grössere Menge weisses Kristallpulver (Zinn(II)-chlorid). Es wurden weitere 0.783 mMol Wasserstoff abgepumpt:

Bei -78°C wird also zunächst das Calcium oxydiert:

$$CaSn + 2\,HCl \longrightarrow Sn + CaCl_2 + H_2. \qquad (8)$$

Mit steigender Temperatur wird dann auch das Zinn angegriffen:

$$Sn + 2\,HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2. \qquad (9)$$

Der der Gleichung (8) entsprechende Wasserstoff wurde zu 101% gefunden (1% ist bei der geringen eingesetzten Menge die Fehlergrenze des Versuches). Zinn(II)-chlorid ist in Tetrahydrofuran nur sehr wenig löslich. Deshalb kann das Chloridion nur unter Energieaufwand in das Zinngitter einwandern. Diese Reaktion verläuft erst bei Temperaturen oberhalb von -78°C mit messbarer Geschwindigkeit. Nach 45 Stunden (Temperaturanstieg bis -30°C) wurden 89% des nach Gleichung (9) zu erwartenden Wasserstoffs gemessen. Dann wurde der Versuch abgebrochen (Versuch 16).

In einem weiteren Versuch (Versuch 17) sollte geprüft werden, ob bei -78°C neben der Reaktion nach Gleichung (8) auch geringe Mengen $(SnH_2)_x$ gebildet werden. 1.66 mMol Calciumstannid (schwerer reagierende Legierung B) wurden eingesetzt. Nach 22 Stunden, als 0.797 mMol Wasserstoff gebildet waren (= 48.2%), wurde der Versuch abgebrochen und der verbliebene Rückstand auf einen etwaigen Wasserstoffgehalt untersucht. Es wurde kein Wasserstoff gefunden.

Ergebnis:

In Tetrahydrofuran verläuft die Umsetzung von Calciumstannid mit Säuren bei -78°C nach der Gleichung:

$$CaSn + 2\,HCl \longrightarrow Sn + CaCl_2 + H_2. \qquad (8)$$

Es wird kein Polystannan gebildet. Die beiden Versuche bewiesen, dass die Bildung von $(SnH_2)_x$ in flüssigem Ammoniak bei -78°C nicht auf einem Temperatureffekt beruht.

215 Umsetzung von Calciumgermanid mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak

Als Modellversuch wurde auch die Umsetzung von Calciumgermanid (Darstellung: Versuch 3) mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak untersucht (Versuch 18).

Tabelle 6

Vers.	CaGe [mMol]	NH_4J [mMol]	Reakt. zeit [h]	Reakt. temp. [°C]	H_2 im Rückst. Mol-%	H_2 während Reaktion Mol-%
18	4.07	8.25	23	-78	44.8	5.8

Der Vergleich mit der Umsetzung von Calciumstannid (Tabellen 2-5) zeigt, dass auch in diesem Fall während der Reaktion eine geringe Wasserstoffentwicklung beobachtet wird. Der Anteil des nach Gleichung:

$$x\ CaGe + 2x\ HJ \xrightarrow{fl.\ NH_3} (GeH_2)_x + x\ CaJ_2 \qquad (10)$$

in gelben Flocken gebildeten Polyhydrids ist wesentlich grösser (45 Mol-%) als im Falle des Zinns (bis 10 Mol-%). Dies liegt an der beobachteten, teilweisen mechanischen Trennung von Polygerman und überschüssigem Calciumgermanid.

Damit ist die prinzipielle Anwendbarkeit der beim Calciumstannid gefundenen Methode erwiesen. Es liessen sich vielleicht Reaktionsbedingungen finden, um bei Calciumgermanid in flüssigem Ammoniak einen vollständigen Umsatz zu Polygerman zu erzielen. Jedoch ist in diesem Falle die viel einfacher und rascher verlaufende Umsetzung von Calciumgermanid mit Eisessig, Wasser und Alkohol nach P.ROYEN und R.SCHWARZ [5,6] vorzuziehen.

Auf Grund der Tatsache, dass Calciumgermanid mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak gelbes, nichtflüchtiges, beim Erhitzen Wasserstoff abspaltendes Polygerman $(GeH_2)_x$ liefert, ist die Annahme berechtigt, dass der bei der analogen Umsetzung mit Calciumstannid gebildete feste Zinnwasserstoff das analoge Polystannan $(SnH_2)_x$ ist.

22 Darstellung eines Zinn(II)-boranats $Sn(BH_4)_2$

Da es bei der Umsetzung von Calciumstannid CaSn mit Säuren nicht gelungen war, ein einheitliches Produkt zu isolieren, sollte nun versucht werden, ein definiertes Derivat des Polystannans $(SnH_2)_x$ darzustellen, das Zinn(II)-boranat $Sn(BH_4)_2 = SnH_2 \cdot 2\ BH_3$. Aus Zinn(II)-boranat könnte durch Abspaltung der Borinkomponente BH_3 mittels einer geeigneten Lewis-Base ein niedermolekulares Zinn(II)-hydrid SnH_2 gewonnen werden.

221 Umsetzung von Zinn(II)-halogeniden mit Lithiumboranat

Wasserfreie Zinn(II)-halogenide sind in Diäthyläther und Tetrahydrofuran schwer löslich. Setzt man sie in Suspension oder sehr verdünnten Lösungen bei -78°C mit Lithiumboranat nach der Gleichung:

$$SnX_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Sn(BH_4)_2 + 2\ LiX \qquad (11)$$

um, so erhält man gelbe, orangefarbene oder rote feste Komplexe, die sich im Temperaturbereich von -60° bis -30°C unter Gasentwicklung und Zinnabscheidung zersetzen. In verschiedenen Ansätzen hergestellte Produkte enthielten jedoch stets wechselnde Mengen Halogen. Vermutlich verläuft die Reaktion unter Erhöhung der Koordinationszahl am Zinn und führt nicht zu einheitlichen Produkten.

$$SnX_2 + 2\ LiBH_4 \longrightarrow Li_2[SnX_2(BH_4)_2] \longrightarrow Li[SnX(BH_4)_2] + LiX$$

(Diese Versuche sind in der Beschreibung der Versuche nicht aufgeführt.)

Die Bildung von Anionenkomplexen musste also bei weiteren Reaktionen vermieden werden. Eine Möglichkeit dazu bot die nucleophile Substitution am Diboran mittels geeigneter Alkyl-[42] oder Alkoxyverbindungen [43,20].

222 Umsetzung von Zinndiäthyl mit Diboran

Zinndialkyle sind in der Literatur beschrieben. Als Beispiel wurde Zinndiäthyl mit Diboran ungesetzt. Es reagierte bei -78°C sehr langsam und unübersichtlich. Bei höheren Temperaturen wurde metallisches Zinn abgeschieden. Die Versuche wurden als ungeeignet aufgegeben. (Sie sind in der Beschreibung der Versuche ebenfalls nicht aufgeführt.)

223 Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran

2231 Darstellung eines Zinn(II)-methoxids $Sn(OMe)_2$

Zinndialkoxide sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Zinn(II)-methoxid $Sn(OMe)_2$ wurde als erste Verbindung dieser Art dargestellt (Versuch 19). Dazu wurde eine Lösung von Zinn(II)-bromid in Methanol unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu Natriummethylat in Methanol getropft (Molverhältnis 1 : 2). Das an der Eintropfstelle zunächst ausfallende Zinn(II)-methoxid löste sich beim Rühren in der überschüssigen Natriummethylatlösung so lange auf, bis etwa die Hälfte des Zinn(II)-bromids zugegeben war. Daraus

kann auf folgenden Reaktionsablauf geschlossen werden:

$$SnBr_2 + 2\ NaOMe \longrightarrow Sn(OMe)_2 + 2\ NaBr \quad (12)$$

$$Sn(OMe)_2 + 2\ NaOMe \longrightarrow Na_2Sn(OMe)_4 \quad (13)$$

$$Na_2Sn(OMe)_4 + SnBr_2 \longrightarrow 2\ Sn(OMe)_2 + 2\ NaBr. \quad (14)$$

Zinn(II)-methoxid ist in Methanol unlöslich und wurde durch Filtration isoliert. Das amorph ausfallende Zinn(II)-methoxid hält Fremdionen hartnäckig zurück, so dass es nicht gelingt, grössere Mengen durch Auswaschen mit Methanol in genügender Reinheit zu erhalten. Die quantitative Zinnbestimmung entsprach dem für $Sn(OCH_3)_2$ berechneten Wert. Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen Fehlens eines Lösungsmittels nicht ausgeführt werden. Doch weist gerade diese Eigenschaft auf eine polymere Struktur hin. Versuch 19 wurde mehrmals wiederholt, die erfassten Ausbeuten lagen zwischen 70 und 85%.

2232 Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Tetrahydrofuran

Während Zinn(II)-methoxid bei 0°C in Tetrahydrofuran von Diboran zu metallischem Zinn reduziert wird (Versuch 20), setzt es sich bei -78°C in rascher Reaktion zu einer gelb-orange gefärbten, löslichen Verbindung um (Versuch 21). Beim Erwärmen auf -65/-60°C entfärbte sich die Lösung unter Bildung von Wasserstoff in grosser Menge, gleichzeitig schied sich Zinn an der Gefässwand ab. Da jedoch unterhalb -65°C weder Tetrahydrofuran noch darin gelöstes überschüssiges Diboran [40], sowie Dimethoxyborin $BH(OMe)_2$ im Hochvakuum abdestilliert, konnte das offenbar gebildete Zinn(II)-boranat nicht isoliert werden.

2233 Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Diäthyläther

Beim Einleiten von Diboran in eine Suspension von Zinn(II)-methoxid in Diäthyläther bei -78°C bildet sich schwer lösliches, tiefgelbes Zinn(II)-boranat:

$$2\ Sn(OMe)_2 + 3\ (BH_3)_2 \xrightarrow{-78^\circ C} 2\ Sn(BH_4)_2 + 2\ HB(OMe)_2 \quad (15)$$

Die heterogene Reaktion +) in Diäthyläther verläuft nicht vollständig.

+) In Diäthyläther ist Zinn(II)-methoxid unlöslich, Zinn(II)-boranat schwer löslich und Diboran mässig löslich.

Zinn(II)-boranat wurde zusammen mit einer grossen Menge unumgesetzten Zinn(II)-methoxids erhalten (Versuch 22).
Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung bietet sich als einzige Trennmöglichkeit von dem nicht umgesetzten Zinn(II)-methoxid nur die geringe Löslichkeit des Zinn(II)-boranats in Diäthyl- bzw. Dimethyläther. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entwickelt, die es gestattet, eine Trennung und Extraktion bei -78°C auszuführen (Versuch 23). Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte konnte reines Zinn(II)-boranat durch Extraktion mit Dimethyläther als gelbe, feste, im Hochvakuum bei -78°C nicht flüchtige Substanz gewonnen werden.

Mit 2n Schwefelsäure setzt sich Zinn(II)-boranat zu elementarem Zinn, Borsäure und Wasserstoff um:

$$Sn(BH_4)_2 \xrightarrow[CH_3OH/H_2O]{H^+} Sn + 2\,B(OH)_3 + 7\,H_2. \qquad (16)$$

Diese Umsetzung wurde zur Analyse des Zinn(II)-boranats benutzt. Aus der Gleichung ergibt sich, dass Zinn, Bor und Wasserstoff im Molverhältnis 1 : 2 : 7 gefunden werden müssen. Bei den Versuchen wurden folgende Werte erhalten:

Versuch 22	B : H	= 1 : 3.57
Versuch 23	B : H	= 1 : 3.44
Versuch 24	Sn : H	= 1 : 6.95
(Versuch 27	Sn : B : H	= 1 : 2.06 : 6.90)

Die Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist sehr gut, wenn man bedenkt, wie schwierig sich die Substanz handhaben lässt. Zinn(II)-boranat zersetzt sich in Lösung wie im festen Zustand oberhalb -65°C (Versuche 21 und 26). Bei raschem Erwärmen auf Raumtemperatur zerfällt es vollständig in die Elemente. Grössere Mengen (50 mg) können dabei explodieren. Wird die Temperatur nur langsam gesteigert, so zersetzt es sich bei -65° bis -63°C in Zinn, Diboran und Wasserstoff. Eine Zwischenstufe, das Zinndihydrid, konnte nicht gefasst werden (Versuch 26):

$$Sn(BH_4)_2 \longrightarrow SnH_2 + (BH_3)_2. \qquad (17)$$

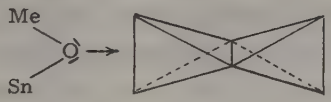
Die Löslichkeit des Zinn(II)-boranats in Diäthyläther wurde bestimmt; sie beträgt 0.00134 mMol/ml = 0.198 mg/ml (Versuche 24 und 25).

2234 Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran in Dimethyläther

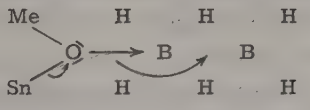
Wegen der besseren Löslichkeit des Zinn(II)-boranates in Dimethyläther wurde auch in diesem Lösungsmittel eine Umsetzung ausgeführt (Versuch 27). Bei Konzentrationen von etwa 0.03 mMol $Sn(OMe)_2$ /ml gelang es, einen vollständigen Umsatz des Zinn(II)-methoxids mit Diboran zu Zinn(II)-boranat zu erzielen. Die Analyse des erhaltenen Produktes ergab Zinn, Bor und Wasserstoff im Molverhältnis 1:2.06:6.90 (berechnet 1 : 2 : 7). Zur Darstellung von Zinn(II)-boranat ist die Umsetzung in Dimethyläther aber wenig geeignet, da sich das während der Reaktion gleichzeitig gebildete Dimethylätherborin $BH_3 \cdot OMe_2$ nur schwer und langwierig entfernen lässt.

2235 Deutung des Reaktionsablaufes

Bei der Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran greift der Sauerstoff der Methoxidgruppe mit seinen freien Elektronenpaaren nucleophil das Diboran an. Der Angriff am Doppeltetraeder des Diborans erfolgt vermutlich nicht an der Brücke, da dort die negative Ladung am grössten ist, sondern von einer Seite:



Eine vorhergehende Spaltung des Diboran in zwei Borine BH_3 würde einen Energieaufwand von 28.5 kcal/Mol erfordern und ist auszuschliessen, da die Reaktion bereits bei tiefen Temperaturen erfolgt. Das primäre Reaktionsprodukt ist daher so zu formulieren:



Der Elektronenschub erfolgt im Sinne der gebogenen Pfeile. Dadurch kommt es zur asymmetrischen Spaltung des Diborans unter Austritt einer negativen Boranatgruppe. Die Sauerstoff-Zinn-Bindung wird gleichzeitig gelöst. Man erhält in einer einstufigen Reaktion sofort das Boranat. Das als Reaktionsprodukt ausserdem zunächst auftretende Monomethoxyborin $BH_2(OMe)$ ist nicht stabil [34] und reagiert weiter. Dabei kann es entweder disproportionieren zu Dimethoxyborin $BH(OMe)_2$

und Diboran $(BH_3)_2$ oder sich mit weiterem Zinn(II)-methoxid zu Dimethoxyborin umsetzen. Dimethoxyborin wird als einziges Substitutionsprodukt des Diboran erhalten.
Da die Umsetzung des in Äther unlöslichen Zinn(II)-methoxids mit Diboran als Oberflächenreaktion abläuft, ist auszuschliessen, dass der Doppeltetraeder des Diborans gleichzeitig von beiden Seiten angegriffen wird. Bei den homogenen Reaktionen mit Organozinn-methoxiden wäre ein solcher Vorgang denkbar, da aber stets mit erheblichem Diboranüberschuss gearbeitet wurde, ist er aus statistischen Gründen unwahrscheinlich. Diese Möglichkeit braucht daher nicht diskutiert zu werden.
Zinn(II)-boranat wird auch erhalten bei der Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bei -78°C (vgl. S. 28 und Versuch 46).

23 Darstellung von Organozinn-methoxiden $R_nSn(OMe)_{4-n}$

Von der Vielzahl der denkbaren Organozinn-methoxide $R_nSn(OMe)_{4-n}$ sind erst in den letzten Jahren einige Vertreter bekannt geworden. Sie erschienen fast ausschliesslich in der Patentliteratur, wobei oft nicht mehr als einige physikalische Daten erwähnt wurden. Soweit angegeben, wurden alle durch Umsetzung der entsprechenden Organozinnchloride R_nSnCl_{4-n} mit Natriummethylat NaOMe in Methanol dargestellt.

231 Darstellung von Triäthylzinn-methoxid

Triäthylzinn-methoxid $Ät_3SnOMe$ wurde von A.N.NESMEJANOW und Mitarbeitern [22] benutzt. Leider war die Originalliteratur nicht zugänglich. Im Referat der "Chemical Abstracts" ist die Verbindung ohne nähere Angaben erwähnt; in der Zusammenstellung "Organotin Compounds" [35] ist nur der Siedepunkt mitgeteilt ohne Hinweis auf die Darstellung.
Triäthylzinn-methoxid wurde durch Umsetzung von Triäthylzinnchlorid mit äquimolaren Mengen Natriummethylat in Methanol unter Feuchtigkeitsausschluss gewonnen (Versuch 28). Die Isolierung erfolgte durch fraktionierte Destillation (Kp. 83-90°C/16-20 mm; Lit. 73-74°C/13 Torr). Die Ausbeute betrug 85.2%.

232 Darstellung von Diäthylzinn-dimethoxid

Diäthylzinn-dimethoxid $Ät_2Sn(OMe)_2$ wurde bereits von G.P.MACK und E.PARKER [23] dargestellt. Gemäss der in der Patentschrift angegebenen Methode wurde Diäthylzinnchlorid unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei 0°C in Methanol mit

Natriummethylat umgesetzt im Molverhältnis 1 : 2 (Versuch 29). Die Isolierung erfolgte durch fraktionierte Destillation (Kp. 80-85°C/HV; Lit. 124-126°C/3 Torr). Die Ausbeute betrug 40.0%. Diäthylzinn-dimethoxid zersetzte sich während der Destillation. Dies erklärt die niedrige Ausbeute. Die bei der Zersetzung gebildete feste Substanz wurde nicht näher untersucht.
Diäthylzinn-dimethoxid kann auch gewonnen werden durch Rühren einer Suspension von trockenem Natriummethylat mit einer Lösung von Diäthylzinnchlorid (-bromid) in Pentan und anschliessende Fraktionierung der Pentanphase (nicht aufgeführt im Versuchsteil). Der entscheidende Ausbeuteverlust erfolgt auch hier durch die Zersetzung während der Destillation.

233 Versuche zur Darstellung eines Trimethylzinn-methoxids

2331 Umsetzung in Lösung

Zur Darstellung von Trimethylzinn-methoxid Me_3SnOMe wurden äquimolare Mengen Trimethylzinnchlorid und Natriummethylat unter Ausschluss von Feuchtigkeit in Methanol umgesetzt. Dabei fiel Natriumchlorid aus, eine Umsetzung hatte also stattgefunden. Es gelang jedoch nicht, das erwartete Trimethylzinn-methoxid zu isolieren (Versuch 30). Vergleiche Seite 21.
Zur Darstellung von Trimethylzinn-methoxid wurde weiterhin überschüssiges, trockenes Natriummethylat mit einer Lösung von Trimethylzinnchlorid in Pentan kräftig gerührt, bis die Pentanphase chloridfrei war. Aus dem Pentan liess sich jedoch kein Trimethylzinn-methoxid abtrennen (Versuch 31).
Der Misserfolg bei der Darstellung von Trimethylzinn-methoxid wurde zunächst mit Destillationsschwierigkeiten erklärt. (Im Destillat wurde Zinn nachgewiesen! Dabei handelte es sich jedoch um Zinntetramethyl, vgl. Versuche 34 und 35.)
Als Ausweg bot sich die Umsetzung ohne Lösungsmittel. Diese lässt sich relativ einfach durchführen, da Trimethylzinnchlorid bereits bei +37°C schmilzt.

2332 Umsetzung ohne Lösungsmittel

Auf einen grossen Überschuss an trockenem Natriummethylat wurde im Hochvakuum Trimethylzinnchlorid sublimiert und dann geschmolzen. Die Reaktionstemperatur betrug 40/50°C. Nach 20 Stunden wurde alles bis +50°C im Hochvakuum Flüchtige abgezogen. Trimethylzinnchlorid hatte quantitativ reagiert, denn das Destillat war halogenfrei. Bei Raumtemperatur bestand es aus festen und flüssigen Anteilen. Aus einem -30°C-Bad wurde die Flüssigkeit herausdestilliert und anschliessend einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen.

Dabei wurde eine Hauptfraktion abgetrennt, deren 8 Anteile eine übereinstimmende 0^0C-Tension von 58 Torr hatten. Das IR-Absorptionsspektrum dieser Hauptfraktion (im Gaszustand) war identisch mit dem bekannten Spektrum des Zinntetramethyls [27].
Es enthielt jedoch darüber hinaus noch Banden bei 1060, 1032, 1010 cm^{-1}, die der (asymmetrischen) Sn-O-C Schwingung zugeschrieben werden müssen. Dass es sich jedoch bei dieser Hauptfraktion nicht um eine einzige Verbindung handelte, zeigte sich beim Auftauen: es bildeten sich 2 Schichten, die aber bei Raumtemperatur nahezu vollständig mischbar waren. Es war also ein azeotropes Gemisch isoliert worden. Die nach dem Abtrennen des Gemisches noch verbliebene Flüssigkeit liess sich im Hochvakuum nicht weiter trennen (Versuch 32). Da eine mechanische Trennung des azeotropen Gemisches nicht möglich erschien und die Verunreinigung für zufällig gehalten wurde, war ein neuer sorgfältiger Versuch der einfachste Ausweg.

Versuch 33 brachte aber genau das gleiche Ergebnis. Die nach dem Abtrennen des azeotropen Gemisches verbliebene Flüssigkeit wurde mit der bei Versuch 32 erhaltenen vereinigt und bei Normaldruck destilliert. Der Siedepunkt lag konstant bei 74.5^0C/708 Torr. Im Destilationskolben verblieb ein weisser Festkörper in geringer Menge (Dimethylzinn-dimethoxid, vgl. Versuche 35 und 37).

Bei Versuch 34 wurde die Reaktionstemperatur auf 80^0C gesteigert. Dabei wurde nach einem unbedeutenden Vorlauf die gesamte Flüssigkeit in 20 Anteilen mit einer 0^0-Tension von 32 Torr destilliert. Die Dampfdichtebestimmung ergab ein Molekulargewicht von 182 (Me_3SnOMe = 194.8, Me_4Sn = 178.8). Das IR-Absorptionsspektrum war identisch mit dem beim azeotropen Gemisch erhaltenen. Es fiel aber auf, dass die der Sn-O-C Schwingung zugeschriebene Bande viel schwächer war. Im weiteren Verlauf wurde eine Dampfdruckkurve aufgenommen, die mit der bekannten Dampfdruckkurve des Zinntetramethyls zusammenfiel. Die quantitative Zinnbestimmung ergab einen Zinngehalt von 65.98% (Me_4Sn = 66.39%, Me_3SnOMe = 60.95%).
All dies führte zu dem unerwarteten Schluss, dass bei der Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat Zinntetramethyl gebildet worden ist. Zur weiteren Klärung dieses Ergebnisses wurden die in den Versuchen 32, 33 und 34 erhaltenen Flüssigkeiten gaschromatographisch untersucht. Zum Vergleich wurde anderweitig bereitetes Zinntetramethyl benutzt.

2333 Untersuchung der Flüssigkeiten

Die Auswertung des Gaschromatogramms (Versuch 35) brachte folgendes Resultat: Das azeotrope Gemisch enthält Zinntetramethyl und Trimethylzinn-methoxid im Verhältnis 7 : 1. Der bei Normaldruck destillierte Teil ist reines Zinntetramethyl, Trimethylzinn-methoxid ist darin nicht mehr nachzuweisen. Das bei Versuch 34 erhaltene Zinntetramethyl enthält noch geringe Mengen Trimethylzinn-methoxid (< 1%).

2334 Untersuchung des festen Rückstandes

Die Untersuchung des festen, im Hochvakuum flüchtigen Rückstandes ergab, dass er neben geringen Mengen Trimethylzinn-hydroxid in der Hauptsache aus Dimethylzinn-dimethoxid bestand (Versuch 37).

2335 Deutung des Reaktionsablaufes

Der Ablauf der Reaktion ist damit geklärt. Trimethylzinnchlorid reagiert mit Natriummethylat unter Bildung von unbeständigem Trimethylzinn-methoxid. Dies zerfällt in flüchtiges Zinntetramethyl und nicht flüchtiges Dimethylzinn-dimethoxid:

$$2\ Me_3SnCl + 2\ NaOMe \longrightarrow 2\ Me_3SnOMe + 2\ NaCl \qquad (18a)$$

$$2\ Me_3SnOMe \longrightarrow Me_4Sn + Me_2Sn(OMe)_2. \qquad (18b)$$

Dies bestätigen die Ausbeuteberechnungen, bezogen auf eingesetztes Trimethylzinnchlorid und erhaltene Gewichtsmenge destillierbarer Flüssigkeit der Versuche 32 bis 34:

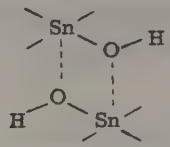
	falls Flüssigkeit nur Me_3SnOMe (ber. nach Gl. (18a))	falls Flüssigkeit nur Me_4Sn (ber. nach Gl. (18b))
Versuch 32:	50.5 % Me_3SnOMe;	110 % Me_4Sn
Versuch 33:	48.3 % "	105 % "
Versuch 34:	45.7 % "	99.5 % "

Im Einklang mit diesem Ergebnis steht ein Bericht von A.LADENBURG [28], der bei der Umsetzung von Trimethylzinnjodid mit Natriumäthylat als Reaktionsprodukt nur Zinntetramethyl isolieren konnte.

Wie Trimethylzinn-methoxid zerfällt auch Trimethylzinn-hydroxid. Nach Arbeiten von C.A.KRAUS und R.H.BULLARD [29] zersetzt es sich bei 100°C zu Zinntetramethyl, Dimethylzinnoxid und Wasser:

$$2\ Me_3SnOH \longrightarrow Me_4Sn + Me_2SnO + H_2O.$$

Die Analyse der IR-Absorptionsspektren ergibt (nach H.KRIEGSMANN [30]), dass Trimethylzinnhydroxid nicht über Wasserstoffbrücken assoziiert ist, sondern in der Weise, dass der Sauerstoff einer Molekel in die freien d-Orbitale des Zinns einer zweiten Molekel eingreift:



Ein solches Gebilde kann sich nun unter anionischer Wanderung einer Methylgruppe umlagern zu Zinntetramethyl und Dimethylzinn-dihydroxid. Dimethylzinn-dihydroxid geht dann unter Wasseraustritt in Dimethylzinnoxid über.

In prinzipiell gleicher Weise sollte auch die Zersetzung bzw. Umlagerung des Trimethylzinn-methoxids verlaufen.
Aus der organischen Chemie ist bekannt, dass Methylgruppen sehr viel rascher wandern als Äthyl- und längerkettige Gruppen. Dies erklärt die relative Beständigkeit von Triäthylzinn-methoxid und Tributylzinn-methoxid gegenüber dem Trimethylzinn-methoxid.
Die relative Beständigkeit von Triphenylzinn-methoxid dürfte sterische Gründe haben. Ausserdem können die π-Elektronen der Phenylgruppen mit den freien d-Orbitalen des Zinns in Wechselwirkung treten und so stabilisierend wirken.

234 Darstellung eines Dimethylzinn-dimethoxids

Dimethylzinn-dimethoxid $Me_2Sn(OMe)_2$ wurde durch Umsetzung von Dimethylzinnchlorid mit Natriummethylat (Molverhältnis 1 : 2) in Methanol unter Feuchtigkeitsausschluss dargestellt (Versuch 36). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnte Dimethylzinn-dimethoxid im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur aus dem Rückstand in weissen Nadeln sublimiert werden, die Ausbeute betrug 20%. Die C, H-Bestimmung genügte der Formel $(CH_3)_2Sn(OCH_3)_2$. Das Molgewicht wurde kryoskopisch in Bromoform zu 200 gefunden (berechnet 210.7).

Die Verbindung liegt also in Bromoform monomer vor. Dimethylzinn-dimethoxid schmilzt im geschlossenen Rohr bei 86-87°C, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich ab etwa 140°C zu einem weissen Pulver, das nicht näher untersucht wurde.

235 Darstellung von Tributylzinn-methoxid

Tributylzinn-methoxid Bu_3SnOMe wurde erstmals von G.P.MACK [31] dargestellt durch Umsetzung von Tributylzinnchlorid mit äquimolaren Mengen Natriummethylat.
In Zusammenarbeit mit Herrn D.Schmid bei Untersuchungen zur Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung wurde Tributylzinn-methoxid durch Methanolyse von Tributylzinn-diäthylamid $Bu_3Sn(NÄt_2)$ gewonnen (Versuch 39). Die Umsetzung verläuft exotherm und sehr schnell. Die Isolierung erfolgte durch fraktionierte Destillation. (Kp. 98-100°C/1 Torr; Lit. 101-102°C/2 Torr.) Die Ausbeute betrug 96%.

236 Darstellung eines Triphenylzinn-methoxids

Triphenylzinn-methoxid Ph_3SnOMe wurde durch Methanolyse von Triphenylzinn-diäthylamid gewonnen (Versuch 38). Die Rohausbeute betrug 100%. Es wurde gereinigt durch Lösen in Benzol und erneutes Ausfällen mit n-Heptan. Die erhaltenen weissen Nadeln schmolzen im geschlossenen Rohr bei 65-66°C. Die C, H- und Sn-Bestimmung entsprach der Formel $(C_6H_5)_3SnOCH_3$.

Nach Abschluss der Arbeiten wurde eine Veröffentlichung von D.L.ALLESTON und A.G.DAVIES [32] gefunden, die Triphenylzinn-methoxid durch Umsetzung von Triphenylzinnchlorid mit Natriummethylat darstellten. Ihr Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 63-65°C.

24 Darstellung von Organostannanen R_nSnH_{4-n}

241 Umsetzung von Organozinn-methoxiden mit Diboran

2411 Organozinn-methoxide $R_nSn(OMe)_{4-n}$ sind technisch interessant als Hitze- und Lichtstabilisatoren für Polyvinylchlorid und ähnliche Polymere. Im Zusammenhang damit steht die einzige bisher beschriebene Reaktion mit Organozinn-methoxiden. A.N.NESMEJANOW und Mitarbeiter [22] erhielten bei der Umsetzung von Trialkylzinn-methoxiden R_3SnOMe (R = Ät, Pr, Bu) mit "Enolacetaten" Ketone mit α-ständiger Trialkylzinngruppe und Essigsäuremethylester.

Diese Reaktion verläuft über ein resonanzstabilisiertes Carbeniat-anion, das am Zinn angreift. Es handelt sich also um eine nucleophile Substitution am Zinn.

Bei den Umsetzungen mit Diboran dagegen ist der Sauerstoff das Reaktionszentrum. Der Sauerstoff greift nucleophil am Bor an, und erst die Folgereaktion bringt auch einen anionischen Ligandenwechsel am Zinn. (Vgl. ausführliche Diskussion S. 17)

2412 Verhalten der Zinn-Kohlenstoff- und Zinn-Wasserstoff-Bindung gegen Diboran

Die Zinn-Kohlenstoffbindung im sp^3-Zustand ist stabil gegenüber Diboran. So berichten A.K.HOLLIDAY und W.JEFFERS [36], dass Zinntetramethyl nicht mit Diboran reagiert. A.B.BURG und J.R.SPIELMANN [37] geben an, dass bei der Umsetzung von Trimethylzinnhydrid Me_3SnH mit Diboran bei $+70^0$C als einzige Reaktion eine katalytische Zersetzung des Trimethylzinnhydrids zu Hexamethyldistannan und Wasserstoff festzustellen ist, während Diboran unverändert zurückgewonnen wird. Auf Grund dieses Ergebnisses ist anzunehmen, dass auch andere Boranate des 4wertigen Zinns bei 70^0 instabil sind.

2413 Umsetzung von Organozinn-methoxiden mit Diboran

Die Organozinnmethoxide R_3SnOMe wurden bei -78^0C in der Hochvakuum-Apparatur mit überschüssigem Diboran umgesetzt. Die flüchtigen Reaktionsprodukte und das Lösungsmittel wurden abgezogen, der Rückstand mit Methanol umgesetzt und auf das Verhältnis Bor zu Wasserstoff analysiert. Nach den möglichen Reaktionen:

$$R_3SnBH_4 \xrightarrow{MeOH} R_3SnH + B(OMe)_3 + 3\,H_2$$

$$R_3SnBH_4 \xrightarrow{MeOH} R_3SnOMe + B(OMe)_3 + 4\,H_2$$

$$2\,R_3SnBH_4 \xrightarrow{MeOH} R_6Sn_2 + 2\,B(OMe)_3 + 7\,H_2$$

wurde für das Boranat ein Verhältnis Bor zu Wasserstoff zwischen 1 : 3 und 1 : 4 erwartet.

24131 Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran in Diäthyläther

Bei der Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid in Diäthyläther wurden im Rückstand 22.4% Bor (bezogen auf Boranat) gefunden. Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff betrug 1 : 1.06 (Versuch 41). Dabei muss es sich um nicht quantitativ entferntes Dimethoxyborin (B : H = 1 : 1) gehandelt haben. Das erwartete Triäthylzinn-boranat hatte sich bereits zersetzt:

$$2\ Ät_3SnBH_4 \longrightarrow 2\ Ät_3SnH + (BH_3)_2. \qquad (19)$$

Diese Reaktion wird begünstigt durch die Lewisbase Diäthyläther. Die Umsetzung wurde daher in einem inerten Lösungsmittel wiederholt.

24132 Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran in Pentan

Bei der Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid in Pentan (Versuch 42) wurde im Rückstand nur wenig Bor gefunden. Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff betrug 1 : 1.05. Als Reaktionsprodukt wurde Triäthylzinnhydrid in 96.6% Ausbeute isoliert. Triäthylzinn-boranat zerfällt also bereits unterhalb -78°C.

24133 Umsetzung von Triphenylzinn-methoxid mit Diboran in Pentan

Bildung und Stabilität eines Boranatkomplexes hängen (unter anderem) davon ab, wie stark der Wasserstoff der Hydridkomponente negativ polarisiert ist (Grenzfall H^--ion) und ob das Element die Fähigkeit hat, Wasserstoffbrückenbindungen (electron deficient bounds) zu bilden (z.B. Be, Al, Zr, Hf).
Das Zinn (sp^3-hybridisiert) bildet, nach allem was wir heute wissen, keine electron deficient Bindungen aus. Die Polarisierung des Wasserstoffs in Organozinnhydriden ist abhängig von den anderen Liganden am Zinn. Im Trimethylzinnhydrid und Triphenylzinnhydrid sollte die negative Partialladung am Wasserstoff verglichen mit anderen Trialkylzinnhydriden am grössten sein. So reagiert z.B. Triphenylzinnhydrid mit Lithiumphenyl und Lithiummethyl unter Bildung von Lithiumhydrid [38,39].
Mit der Umsetzung von Triphenylzinn-methoxid mit Diboran in Pentan wurde nochmals versucht, zu einem Boranat des 4wertigen Zinn zu gelangen (Versuch 43). Im Rückstand wurde jedoch nur wenig Bor gefunden. Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff betrug 1 : 0.995. Als Reaktionsprodukt wurde in 99.0% Ausbeute Triphenylzinnhydrid isoliert.

24134 Schlussfolgerungen

Bei den Umsetzungen von Organozinn-methoxiden mit Diboran werden somit nur die entsprechenden Stannane erhalten. Daneben entsteht bei den eingehaltenen Reaktionsbedingungen (-78°C, Diboranüberschuss) ausschliesslich Dimethoxyborin. Dies hat gegenüber allen Umsetzungen mit komplexen Hydriden ($LiAlH_4$, $LiBH_4$) den grossen Vorteil, dass man ein leichtflüchtiges, bei tiefen Temperaturen im Hochvakuum entfernbares, nicht komplexierendes Reaktionsprodukt hat. Die Ausbeuten an Stannanen sind daher wesentlich besser, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

	$-OMe/B_2H_6$	$-Cl/LiAlH_4$
$Ät_3SnH$	96.6 %	56-66 % [25,44]
Ph_3SnH	99.0 %	49-70 % [44]
Bu_3SnH	99.8 %	74 % [44]
$Ät_2SnH_2$	90.8 %	nicht best. [25]

Nach dem Abdestillieren des Dimethoxyborins und eines leichtflüchtigen Lösungsmittels hinterbleiben die reinen Hydride in praktisch quantitativer Ausbeute. Das ist insbesondere von Interesse für thermisch instabile Hydride z.B. von Blei und Wismut, die auf diese Weise bei -78°C in brauchbarer Reinheit gewonnen werden könnten.

24135 Umsetzung von Tributylzinn-methoxid und Diäthylzinn-dimethoxid mit Diboran

Zur Erprobung der gefundenen Methode wurden noch Tributylzinn-methoxid Bu_3SnOMe und Diäthylzinn-dimethoxid $Ät_2Sn(OMe_2)_2$ umgesetzt (Versuche 44 und 45). Dabei wurde Tributylzinnhydrid in 99.8% Ausbeute erhalten und Diäthylzinndihydrid in 90.8% Ausbeute. Bei der letzten Umsetzung zeigten sich die Grenzen der Methode, die für leichter flüchtige Hydride in der Möglichkeit der destillativen Trennung von Dimethoxyborin liegen.

242 Darstellung von Zinn(IV)-methoxid und Umsetzung mit Diboran

2421 Stand der Literatur

D.C.BRADLEY, E.V.CALDWELL und W.WARDLAW [33] untersuchten die Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Natriumalkoholaten in Alkohol. Dabei wird (unabhängig von den eingesetzten Molverhältnissen) stets ein Komplex erhalten

der Zusammensetzung $Na[Sn_2(OR)_9]$. Um zu reinem Zinn(IV)-methoxid zu gelangen, muss folgende komplizierte Reaktionsfolge ausgeführt werden:

$$2\ SnCl_4 + 9\ NaO\ddot{A}t \longrightarrow Na[Sn_2(O\ddot{A}t)_9] + 8\ NaCl$$

$$Na[Sn_2(O\ddot{A}t)_9] + HCl \longrightarrow 2\ Sn(O\ddot{A}t)_4 + NaCl + \ddot{A}tOH$$

$$Sn(O\ddot{A}t)_4 + 4\ t\text{-}AmOH \longrightarrow Sn(O\text{-}t\text{-}Am)_4 + 4\ \ddot{A}tOH$$

$$Sn(O\text{-}t\text{-}Am)_4 + 5\ i\text{-}PrOH \longrightarrow Sn(O\text{-}i\text{-}Pr)_4 \cdot i\text{-}PrOH + 4\ t\text{-}AmOH$$

$$Sn(O\text{-}i\text{-}Pr)_4 \cdot i\text{-}PrOH + 4\ MeOH \longrightarrow Sn(OMe)_4 + 5\ i\text{-}PrOH$$

Das erhaltene Zinn(IV)-methoxid ist ein weisser Festkörper und zersetzt sich bei 180°C/0.1 Torr. Es lagert kein Methanol an.

2422 Darstellung von Zinn(IV)-methoxid

Eine einfachere Möglichkeit, Zinn(IV)-alkoxide $Sn(OR)_4$ darzustellen, bietet die Alkoholyse von Zinnamiden. Sie wurde erstmals beschrieben von I.M.THOMAS zur Darstellung von Zinn(IV)-propiooxid. Analog wurde Zinn-tetrakis-diäthylamid $Sn(N\ddot{A}t_2)_4$ in der Hochvakuumapparatur mit überschüssigem Methanol umgesetzt (Versuch 40). Die Reaktion wurde verfolgt durch Bestimmung des freiwerdenden Diäthylamins. 98.9% des nach der Reaktionsgleichung:

$$Sn(N\ddot{A}t_2)_4 \xrightarrow{CH_3OH} Sn(OMe)_4 + 4\ HN\ddot{A}t_2$$

erwarteten Diäthylamins wurden gefunden. (1% des Amins kann bei dieser extrem hydrolyseempfindlichen Substanz bei der Überführung und Wägung verloren gegangen sein.) Die letzten Anteile des Diäthylamins waren schwierig zu entfernen, was auf eine Komplexbildung am Zinn hinweist.

2423 Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran

Die erhaltene weisse Festsubstanz wurde sofort in der Hochvakuumapparatur in die Folgereaktion eingesetzt. Sie wurde in Pentan aufgeschlämmt und mit überschüssigem Diboran bei -78°C umgesetzt. Da bei der Umsetzung der Organozinnmethoxide so hohe Ausbeuten an Stannanen erhalten worden waren, wurde bei der Umsetzung des Zinn(IV)-methoxids hohe Ausbeuten an Monostannan erwartet. Vorversuche zeigten, dass bei der Umsetzung immer inertes Gas entstand (die Substanz war methanolfrei!!). Die Ausbeuten an Monostannan waren gering

(20-30%). Ausserdem wurden grössere Mengen eines auffallend gelb gefärbten, festen Rückstandes erhalten, der Zinn, Bor und Wasserstoff enthielt.

Ein sorgfältig und quantitativ durchgeführter Versuch brachte folgendes Ergebnis (Versuch 46). Bei der Umsetzung von 2.60 mMol Zinn(IV)-methoxid wurden 1.502 mMol Wasserstoff und 0.72 mMol Monostannan erhalten. Im Rückstand wurden nach der Umsetzung mit Methanol 10.17 mMol Wasserstoff und 3.00 mMol Bor gefunden. Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff im Rückstand betrug also 1 : 3.39. Wie die auftretende gelbe Färbung bereits vermuten liess, handelte es sich bei dem Rückstand um Zinn(II)-boranat. Das berechnete Verhältnis Bor zu Wasserstoff B : H = 1 : 3.5 (vergleiche S. 16) wurde annähernd gefunden. Dass der Wasserstoffwert zu niedrig ausfiel, liegt an einer Nebenreaktion, die zu Monostannan führte. (Monostannan stammt vermutlich aus dem Zerfall von monomerem Zinndihydrid, das bei der Zersetzung von Zinn(II)-boranat mit Methanol als Zwischenprodukt auftreten kann.)

2424 Deutung des Reaktionsablaufes

Von Alkoxysilanen ist bekannt, dass sie rasch disproportionieren:

$$2\ (RO)_2SiH_2 \longrightarrow Si(OR)_4 + SiH_4. \qquad (21)$$

Die als Intermediärprodukte bei der Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran zu erwartenden Methoxystannane sollten genau so reagieren. Dabei entsteht Monostannan, und das Ausgangsmaterial wird zurückgebildet. Monostannan reagiert nicht mit Diboran [36]. Neben der Disproportionierung muss mit vergleichbarer Reaktionsgeschwindigkeit ein Prozess ablaufen, der unter Wasserstoffentwicklung zu monomerem Zinn(II)-methoxid führt, das dann mit Diboran zu Zinn(II)-boranat weiter reagiert:

$$(MeO)_2SnH_2 \xrightarrow{-H_2} Sn(OMe)_2 \xrightarrow{+(BH_3)_2} Sn(BH_4)_2. \qquad (22)$$

Wie gefordert, wurden äquimolare Mengen Wasserstoff und Zinn(II)-boranat gefunden (1.502 : 1.500). Die quantitative Umsetzung zu Zinn(II)-boranat in einem inerten Lösungsmittel muss auf das zunächst monomer vorhandene (lösliche?) Zinn(II)-methoxid zurückgeführt werden, das sehr viel schneller reagiert als das in den Versuchen 20 bis 27 verwendete polymere Produkt.

Aus 2.60 mMol Zinn(IV)-methoxid wurden 1.50 mMol Zinn(II)boranat (= 57.70%) und 0.72 mMol Monostannan (= 26.2%) isoliert. Die in der Gesamtbilanz fehlenden 0.38 mMol Zinn dürften als Monostannan vorgelegen haben, das sich vor der quantitativen Bestimmung bereits zum Teil zersetzt hatte.

243 Umsetzung von Zinnamiden mit Diboran

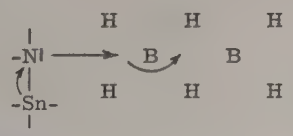
Nach Untersuchungen von D. SCHMID [41] reagieren Organozinn-diäthylamide selbst bei Temperaturen von +150°C nicht mit Lithiumhydrid, Lithiumboranat und Lithiumalanat. Es erschien daher interessant, das Verhalten der Zinn-Stickstoff-Bindung gegen Diboran zu untersuchen.

2431 Darstellung von Tributylzinnhydrid

Tributylzinn-diäthylamid $Bu_3Sn(NÄt_2)$ wurde in der Hochvakuum-Apparatur bei -78°C in Pentan mit Diboran umgesetzt (Versuch 47). Nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Diborans wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das gebildete Borazen $BH_2(NÄt_2)$ abdestilliert. (N-diäthyl-Borazen wurde nicht genauer charakterisiert, doch zeigte das hydrolytische Verhalten des Destillates einwandfrei, dass es sich um ein Borazen handelte.) Als Rückstand wurde reines Tributylzinnhydrid Bu_3SnH erhalten. Die Ausbeute betrug 94.5%.

2432 Deutung des Reaktionsablaufes

Wie bei den Zinn-methoxiden handelt es sich bei der Umsetzung des Tributylzinn-diäthylamids mit Diboran um eine nucleophile Substitution am Bor. Gegensätzlich zu den vorher erwähnten Umsetzungen mit Lithium-hydrid, -boranat und -alanat verläuft die Reaktion mit Diboran daher bereits bei -78°C quantitativ. Der Stickstoff greift mit seinem freien Elektronenpaar nucleophil am Bor an. Darauf erfolgt die asymmetrische Spaltung des Diborans und anionischer Ligandenwechsel am Zinn:



Das primär gebildete Tributylzinn-boranat ist nicht stabil und zerfällt in Tributylzinn-hydrid und Diboran.

2433 Darstellung von Stannan

Die Umsetzung des Zinn-tetrakis-diäthylamids $Sn(NÄt_2)_4$ mit Diboran wurde in die Untersuchungen mit einbezogen, in der Hoffnung eine hohe Stannanausbeute zu erzielen. Beim Auftauen von Diboran mit einer Lösung von 4.05 mMol Zinn-tetrakis-diäthylamid in Pentan trat bereits bei -95°C heftige Reaktion ein (Versuch 48). Dabei verlief offensichtlich unter Diboranverbrauch eine exotherme Reaktion. Aus den bei -78°C flüchtigen Produkten konnten 0.82 mMol Monostannan isoliert werden (Ausbeute 20.2%). Ausserdem wurden 0.551 mMol Wasserstoff und ein dunkel-braun-rot gefärbter Rückstand als Reaktionsprodukte erhalten (Vgl. Versuch 46). Die gefundene Wasserstoffmenge reicht nicht aus, um den gesamten Rückstand als Reduktionsprodukt des Zinn-tetrakis-diäthylamids zu erklären. Es müssen darin auch noch andere Reaktionsprodukte mit Diboran enthalten sein, über die keine näheren Angaben gemacht werden können. Der feste Rückstand zersetzte sich beim Erwärmen über -78°C unter Gasentwicklung und Zinnabscheidung.

3 Beschreibung der Versuche

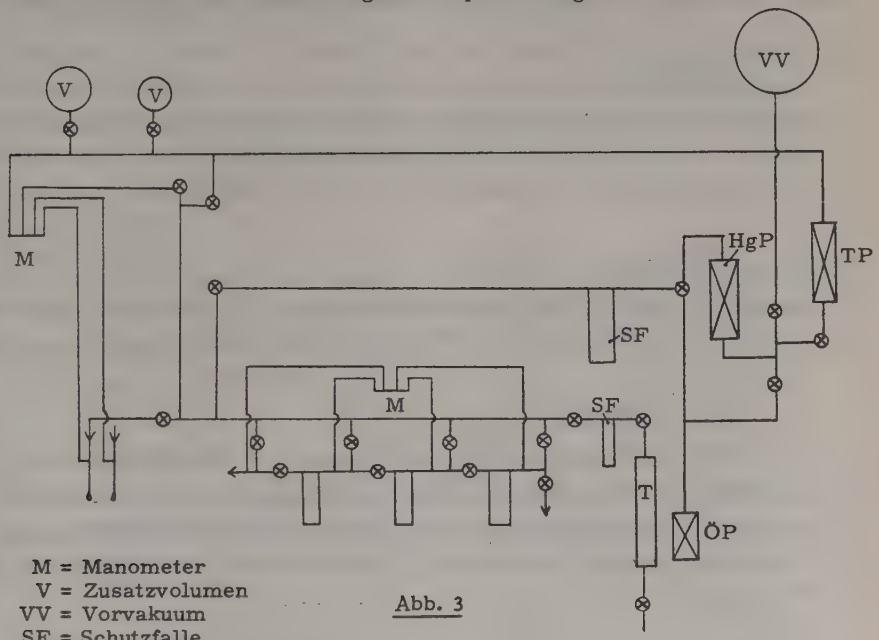
31 Allgemeines

311 Apparatur

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen mit extrem feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen beschrieben.

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff ausgeführt, auch wenn im folgenden nicht mehr besonders darauf hingewiesen wird.

Nach Möglichkeit wurde in einer geschlossenen Hochvakuum-Apparatur gearbeitet, deren Schaltskizze Abb. 3 zeigt. An den Schliffeingängen konnten zusätzlich benötigte Teile angeschlossen werden. Ausserhalb der Hochvakuum-Apparatur wurden die Arbeiten in einer Schutzgasatmosphäre ausgeführt.



M = Manometer
V = Zusatzvolumen
VV = Vorvakuum
SF = Schutzfalle
T = Turm zur Gasreinigung
ÖP = Ölpumpe
TP = Töplerpumpe
HgP = Hg-Diffusionspumpe

Abb. 3

⊗ = Schiffsche Hähne
⏚ = Stock-Ventile

312 Reaktionsmedien

3121 Reinigung von Stickstoff

Der als Schutzgas verwendete Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Sauerstoffspuren durch einen Turm mit BTS-Katalysator [15] geleitet und anschliessend scharf getrocknet in einer mit Silikagel gefüllten Falle, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

3122 Methanol

Absolutes Methanol wurde nach einer von H.LUND und J.BJERRUM [16] angegebenen Methode bereitet. Dazu wurde käufliches Methanol über Bariumoxid gekocht, abdestilliert und mit aktiviertem Magnesium versetzt. Von ausgeschiedenem Magnesiumhydroxid wurde abdestilliert und wiederum mit Jod aktiviertes Magnesium zugegeben, bis es sich klar löste. Von dieser magnesiummethylathaltigen Lösung wurde bei Bedarf die benötigte Menge Methanol abdestilliert.

3123 Diäthyläther

Käuflicher Diäthyläther wurde mit Calciumchlorid und anschliessend mit Natrium vorgetrocknet. Dann wurde er mit feingemahlenem Lithiumhydrid versetzt und am Rückfluss gekocht. Bei Bedarf wurde von der LiH-Suspension abdestilliert.

3124 Dimethyläther

Dimethyläther wurde einer Bombe entnommen, in der Hochvakuum-Apparatur auf Lithiumalanat kondensiert, auf -30°C aufgetaut und nach 2 Stunden abdestilliert.

3125 Tetrahydrofuran

Käufliches Tetrahydrofuran wurde zur Reinigung mit Eisen(II)-sulfat und Kaliumhydroxid am Rückfluss gekocht, abdestilliert und mit Natrium behandelt. So vorgereinigtes Tetrahydrofuran wurde auf feingemahlenes Lithiumhydrid destilliert und nochmals am Rückfluss gekocht. Bei Bedarf wurde von der LiH-Suspension abdestilliert.

3126 Kohlenwasserstoffe

Pentan und Heptan wurden mit blankem Natriumdraht getrocknet.

313 Ausgangsstoffe

3131 Zinn(IV)-chlorid

Zinntetrachlorid wurde durch Chlorieren von Zinn gewonnen und zur Reinigung zweimal fraktioniert [17]. Kp. 111°C/720 Torr; Lit. 114°C/760 Torr.

3132 Zinn(II)-bromid

Zur Darstellung von Zinn(II)-bromid nach G.WITTIG und H.HARTMANN [18] wurde p.A.-Zinn in 48proz. Bromwasserstoffsäure gelöst, die Lösung unter Stickstoff eingedampft und der Rückstand mit freier Flamme erwärmt, um die Anlagerungsverbindungen von Bromwasserstoffsäure an Zinn(II)-bromid zu zerstören. Zinn(II)-bromid wurde aus absolutem Äthanol umkristallisiert. Es resultierten hellgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 231°C (Lit. 232°C).

3133 Zinntetramethyl

Zinntetramethyl wurde durch Umsetzung von Zinntetrachlorid mit überschüssigem Methylmagnesiumchlorid bzw. Methylmagnesiumbromid dargestellt. Die Isolierung und Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation über eine Kolonne. Kp. 74-75°C/718 Torr; Lit. 76.8°C/760 Torr.

3134 Zinntetraäthyl

Zinntetraäthyl wurde durch Umsetzung von Zinntetrachlorid mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid dargestellt [17]. Die Isolierung und Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.
Kp. 75°C/12 Torr; Lit. 78°C/13 Torr.

3135 Alkylzinnchloride

Die teilalkylierten Zinnchloride wurden nach K.A.KOTSCHESCHKOW [19] durch Umsetzung von Zinntetraalkyl mit Zinntetrachlorid in den entsprechenden Molverhältnissen gewonnen:

$$3\ R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 4\ R_3SnCl$$

$$R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 2\ R_2SnCl_2$$

Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Petroläther bzw. durch fraktionierte Destillation.

Me_3SnCl	Fp. 37°C;	Lit. 37-38°C
Me_2SnCl_2	Fp. 107°C;	Lit. 107.5-108°C
$Ät_3SnCl$	Kp. 94-95°C/13 Torr;	Lit. 94°C/13 Torr
$Äth_2SnCl_2$	Fp. 84°C;	Lit. 84°C

3136 Lithiumboranat

Lithiumboranat wurde nach der in der Dissertation von O.KLEJNOT angegebenen Vorschrift dargestellt [20]. Im Entwicklerkolben wurde Bortrifluoridätherat mit Lithiumhydrid umgesetzt, das gebildete Diboran dann in einem zweiten Kolben mit feingemahlenem Lithiumhydrid in Äther absorbiert. Die klare Lithiumboranatlösung wurde nach Beendigung der Reaktion abgehebert.

3137 Diboran

Diboran wurde durch Umsetzung von Lithiumboranat mit Bortrifluoridätherat dargestellt [20]. Die dazu benutzte Apparatur zeigt Abb. 4.

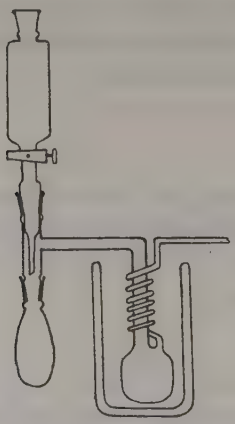


Abb. 4

Sie ermöglichte es, einen kontinuierlichen Diboranstrom zu erzeugen. In dem Kölbchen befand sich durch Eindampfen der ätherischen Lösung gewonnenes Lithiumboranat, darauf wurde durch den Tropftrichter Bortrifluoridätherat getropft. Bortrifluoridätherat wurde vor der Verwendung über Kupferpulver gekocht und mehrmals im Vakuum destilliert, um schwefelhaltige Verunreinigungen (SO_2!) zu entfernen. In der auf -60°C gekühlten Schlangenfalle wurde mitgerissenes Bortrifluoridätherat zurückgehalten. Falls es notwendig war, wurde Diboran anschliessend von Spuren Äther durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum befreit.

Falle I - 78.5°C (p [Torr]: B_2H_6 > 1 Atm., Äther = 0.6)
Falle II -120 °C (p [Torr]: B_2H_6 = 100, Äther = 0.01)
Falle III -186 °C reines Diboran

3138 Zinnamide

Die verwendeten Zinnamide (Tributylzinn-diäthylamid, Triphenylzinn-diäthylamid und Zinn-tetrakis-diäthylamid) wurden von Herrn D.Schmid zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm herzlich danke.

32 Versuche 1 bis 48

Versuch 1

Zweck: Darstellung von CaSn aus den Elementen (Legierung A)

Durchführung: 18 g (= 0.152 Mol) Zinn (p.a., Merck) und 6.1 g (= 0.152 Mol) Calcium (nuclearrein, Degussa) wurden in einem verschlossenen Pythagorasrohr in einer Argonatmosphäre von 500 Torr 3 Stunden lang auf 1000°C erhitzt. Anschliessend wurde bei 850°C 2 Stunden getempert. Zinn und Calcium wurden vorher nicht zerkleinert, da beide bei den Reaktionstemperaturen schmelzflüssig vorliegen. Als Schiffchenmaterial erwies sich nur hochgeglühtes Aluminiumoxid als brauchbar (Degussit Al 23). Dies wird zwar von flüssigem Calcium etwas angegriffen und meist beim Erstarren der Schmelze gesprengt, jedoch bei weitem nicht so zerstört wie ein Pythagoras- oder Eisenschiffchen. Das verwendete Argon (Linde) wurde im Kupferturm bei 170°C von Sauerstoffspuren befreit und zur Entfernung von Feuchtigkeit durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet.

Ergebnis: Das so gewonnene Calciumstannid ist eine graue, metallisch glänzende, spröde, kristalline Masse. Es zerfällt an der Luft sehr schnell. Das in einer Argonatmosphäre fein gepulverte Calciumstannid kann daher nur eingeschmolzen oder in evakuierbaren Wägegefässen aufbewahrt werden.

Versuch 2

Zweck: Darstellung von CaSn aus den Elementen im abgeschlossenen System [13] (Legierung B).

Durchführung: 4.75 g (= 0.040 Mol) Zinn (p.a. Merck) und 1.60 g (= 0.040 Mol) Calcium (nuclearrein, Degussa) wurden in einem Degussitschiffchen (Al 23) bei 720 Torr Argondruck in einem gasdicht verschraubbaren Stahlgefäss 4 Stunden lang auf 1100°C erhitzt, im Verlauf von 3 Stunden auf 850°C abgekühlt und bei dieser Temperatur 5 Stunden getempert.

Ergebnis: Eine äusserlich dem nach Versuch 1 gewonnenen Calciumstannid ähnliche Legierung.

Versuch 3

Zweck: Darstellung von CaGe aus Germanium und Calciumhydrid

Durchführung: Nach der Vorschrift von P.ROYEN und R.SCHWARZ [5] wurden 3.6 g (= 0.0496 Mol) gepulvertes Germanium (zonengeschmolzen, Franke) mit 2.1 g (= 0.0498 Mol) Calciumhydrid (Merck) im Degussitschiffchen umgesetzt. Das Degussitschiffchen (Al 23) wurde in einem verschlossenen Pythagorasrohr unter 300 Torr Wasserstoffdruck erhitzt. Ab 800°C entwickelten sich aus dem Calciumhydrid grössere Mengen Wasserstoff, der laufend abgepumpt wurde. Im Verlauf von 3 Stunden wurde bis auf 1020°C erhitzt, diese Temperatur 1 Stunde gehalten und dann im Vakuum abgekühlt.

Ergebnis: Das so gewonnene Calciumgermanid ist eine dunkelgraue, metallisch glänzende, sehr spröde, kristalline Masse. Wie das Calciumstannid zerfällt es an der Luft sehr schnell. Das in einer Argonatmosphäre fein gepulverte Calciumgermanid kann daher nur eingeschmolzen oder in evakuierbaren Wägegefässen aufbewahrt werden.

Versuch 4

Zweck: Darstellung von $(SnH_2)_x$ durch Umsetzung von CaSn mit wasserfreier Essigsäure bei Zimmertemperatur

Durchführung: Als Reaktionsgefäss wurde hier und bei den folgenden beiden Versuchen ein 75 ml fassender Dreihalskolben verwendet. Vor Gebrauch wurde dieser mit Argon gespült und dann das gleichfalls mit Argon gefüllte Einwurfgerät mit der Legierung aufgesteckt.

Die verwendete Essigsäure wurde durch längeres Kochen am Rückfluss über Borsäure-essigsäureanhydrid von Wasserspuren befreit. Davon wurden 30 ml direkt in den Reaktionskolben destilliert. Beim Einwerfen des Calciumstannids

(202 mg = 1.27 mMol) setzte sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Als Rückstand verblieb nach 2 Stunden schwammartiges, vernetztes Zinn (das gebildete Calciumacetat blieb im Eisessig gelöst). Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 230°C (Lit. 232°C).

Ergebnis: Calciumstannid CaSn wird von Essigsäure zu Zinn, Wasserstoff und Calciumacetat zersetzt, es bildet sich kein Polystannan $(SnH_2)_x$.

Versuch 5

Zweck: Darstellung von $(SnH_2)_x$ durch Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei Zimmertemperatur

Durchführung: Der Chlorwasserstoff wurde einer Bombe (BASF) entnommen, in eine Falle mit flüssiger Luft kondensiert und Sauerstoffspuren im Hochvakuum entfernt. Während der Reaktion wurde er aus einem Bad von -78°C (CO_2/Methanol) abdestilliert. 30 ml Tetrahydrofuran wurden über Lithiumhydrid direkt in den Reaktionskolben destilliert. Unter Kühlen wurde einige Zeit lang Chlorwasserstoff eingeleitet. Noch bevor der Äther mit Chlorwasserstoff gesättigt war, wurden 233 mg = 1.47 mMol Calciumstannid eingeworfen. Sofort setzte eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, nach 3 Stunden war das Calciumstannid unter Bildung von $CaCl_2$ und $SnCl_2$ (Reduktion von $HgCl_2$, Bildung eines braunen Sulfids) zersetzt.

Ergebnis: Calciumstannid CaSn reagiert bei Zimmertemperatur mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran unter Wasserstoffentwicklung zu Calciumchlorid und Zinn(II)-chlorid. Calciumchlorid ist zum Unterschied von letzterem in Tetrahydrofuran löslich. Es wird kein Polystannan $(SnH_2)_x$ gebildet.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von $(SnH_2)_x$ durch Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Diäthyläther bei Zimmertemperatur

Durchführung: 30 ml Diäthyläther wurden über Lithiumhydrid direkt in den Reaktionskolben destilliert. Der Äther wurde unter Kühlen mit strömendem Chlorwasserstoff gesättigt, dann wurden 424 mg = 2.67 mMol Calciumstannid eingeworfen. Die einsetzende lebhafte Wasserstoffentwicklung wurde bald langsamer, nahm aber bei geringem Erwärmen wieder zu. Nach 2 Stunden wurde die Chlorwasser-

stoffeinleitung beendet. Im Verlauf einiger Tage zersetzte sich die Legierung unter Wasserstoffentwicklung wie bei Versuch 5.

Ergebnis: Es wird kein Polystannan $(SnH_2)_x$ gebildet. Die Legierung zersetzt sich unter Wasserstoffentwicklung zu Calcium- und Zinn(II)-chlorid. Beide Salze sind in Diäthyläther schwer löslich.

Versuche 7-15

Zweck: Darstellung von $(SnH_2)_x$ durch Umsetzung von CaSn mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak

Durchführung: Die Umsetzung wird am besten im geschlossenen System ausgeführt. Eine geeignete Apparatur zeigt Abbildung 5.

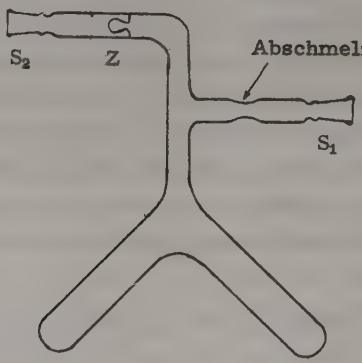


Abb. 5
Reaktionsgefäss für die Versuche 7-18

Die zweischenkeligen Bombenrohre wurden vor Gebrauch evakuiert und mit Argon gefüllt. Das Calciumstannid wurde aus dem Wägegefäss möglichst rasch an der Luft durch den Schliff S1 eingeführt. Anschliessend wurde letzterer mit einem Schliffstopfen verschlossen. Nach der Rückwaage des Wägegefässes wurde die benötigte Menge Ammoniumjodid errechnet und gleichfalls durch S1 eingefüllt. Durch Klopfen wurde alles in den linken Schenkel des Bombenrohres gebracht. Das Bombenrohr wurde dann über S1 mit der Hochvakuumapparatur (Abb. 3) verbunden und evakuiert. Anschliessend wurde über Natrium destilliertes Ammoniak mit flüssiger Luft in den linken Schenkel einkondensiert. Die Menge wurde auf 10 ml geschätzt. Nach dem vollständigen Kondensieren wurden etwa vorhandene Gasreste abgepumpt und das Einfüllrohr an der mit Pfeilen bezeichneten Stelle

abgeschmolzen. Erst dann wurden die Reaktionsgefässe auf die in den Tabellen 7 und 8 angegebenen Temperaturen gebracht. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Ammoniak vorsichtig in den vorher abgekühlten rechten Schenkel des Bombenrohres dekantiert. Die überschüssige Legierung, das gebildete Hydrid und metallisches Zinn blieben im linken Schenkel zurück.
Durch mehrmaliges Rückkondensieren von Ammoniak und Dekantieren wurden sie gewaschen. Der rechte Schenkel wurde dann in flüssige Luft getaucht und nach dem vollständigen Kondensieren des Ammoniaks das Bombenrohr über den Schliff S2 mit der Hochvakuumapparatur (Abb. 3) verbunden.
Die Apparatur wurde bis zum Zerschlagventil Z mit der Diffusionspumpe evakuiert. Nach dem Zerschlagen des Ventils Z wurde der während der Reaktion gebildete Wasserstoff durch vier mit flüssiger Luft gekühlte Fallen gesaugt, über die Töplerpumpe in eine Gasbürette gedrückt und die Menge abgelesen. Um auch beim Kondensieren eingeschlossene Gasreste zu erfassen, wurde das Ammoniak aus dem rechten Schenkel in eine Falle der Hochvakuumapparatur umkondensiert und nochmals mit der Töplerpumpe abgepumpt. Die hierbei freigewordenen Wasserstoffmengen waren immer sehr gering ($\leq$ 0.1 ml) und zu vernachlässigen. Hydrid, Zinn und überschüssige Legierung wurden bei Zimmertemperatur oder -78^{0}C von anhaftendem Ammoniak im Hochvakuum befreit. Es zeigte sich, dass die Temperatur die Ausbeute an Polystannan $(SnH_2)_x$ nicht beeinflusste.
Die Zersetzung des gebildeten Hydrids erfolgte anschliessend bei geschlossenem Hahn zur Hochvakuumapparatur. Dazu wurde der linke Schenkel des Bombenrohres mit dem Handgebläse einige Zeit bis zur beginnenden Verformung des Glases ($\sim$ 550^{0}C) erhitzt. Der gebildete Wasserstoff wurde nach dem Abkühlen mit der Töplerpumpe abgepumpt und in der Gasbürette gemessen.

Ergebnis: Die Ausbeute an Polystannan $(SnH_2)_x$ beträgt maximal 10%. (Diskussion der Ergebnisse: S. 7 ff.) Das Polystannan konnte vom überschüssigen Calciumstannid nicht abgetrennt werden. Polystannan ist unlöslich in Ammoniak und bei Abwesenheit von Säure bei Zimmertemperatur beständig.

Tabelle 7

Versuch	7	8	9	10
CaSn [mg] [mMol]	402 2.53	460 2.90	436 2.75	397 2.50
NH_4J [mg] [mMol]	700 4.82	1600 11.04	1800 12.40	1500 10.36
CaSn:NH_4J	1:1.9	1:3.8	1:4.5	1:4.1
R.-temp. [°C]	-78	-70/-50	0	ZT
R.-zeit [h]	45	45	20	65
H_2 im Rkst. [mMol]	0.214	0.168	0.027	0.012
p_t [Torr]	718	717	717	717
v_t [ml]	5.5	4.3	$\leq$ 0.7	$\leq$ 0.3
T [°K]	295	295	294	294
$(SnH_2)_x$	8.5	5.8	$\leq$ 1	$\leq$ 0.5
Legierung	A	A	A	A

Tabelle 8

Versuch	11	12	13	14	15
CaSn [mg] [mMol]	97 0.61	438 2.76	393 2.47	73 0.46	103 0.65
NH_4J [mg] [mMol]	360 2.48	800 5.52	1440 9.92	135 0.93	190 1.31
CaSn:NH_4J	1:4.1	1:2.0	1:4.0	1:2.0	1:2.0
R.-temp. [°C]	ZT	-78/-70	-78	-78	-78
R.-zeit [h]	143	10	65	186	170
H_2 während Reaktion [mMol]	0.094	0.492	0.443	0.0862	0.0391
p_t [Torr]	721.5	718	720	721.5	721.5
v_t [ml]	2.4	12.6	11.3	2.2	1.0
T [°K]	296	294	294.1	295.4	296.1
Mol%	15.4	17.8	17.9	18.7	6.0
H_2 im Rkst. [mMol]	0.0	0.168	0.250	0.0314	0.0391
p_t [Torr]		718	720	721.5	721.5
v_t [ml]		4.3	6.4	0.8	1.0
T [°K]		294	294.7	295.7	296.2
$(SnH_2)_x$ Mol-%	0.0	6.1	10.1	6.8	6.0
Legierung	B	A	A	A	B

Versuche 16 und 17

Zweck: Umsetzung von CaSn mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei -78°C; Prüfung, ob die Bildung von $(SnH_2)_x$ in flüssigem Ammoniak auf einem Temperatureffekt beruht.

Durchführung: Die Umsetzung erfolgte in den gleichen Bombenrohren (Abb. 5) und in der beim Arbeiten in flüssigem Ammoniak (Versuche 7-15) ausführlich beschriebenen Weise. Auf das Calciumstannid wurde eine Schicht über Lithiumalanat destilliertes Tetrahydrofuran kondensiert, darüber dann der Chlorwasserstoff. Zur Beendigung der Reaktion wurde bei Versuch 16 mit flüssigem Stickstoff eingefroren, bei Versuch 17 abdekantiert.

Tabelle 9

Versuch	16		17
CaSn [mg]	139.6		263
[mMol]	0.88		1.66
HCl [mMol] geschätzt	4		4
R.-temp. [°C]	-78	-78/-30	-78
R.-zeit [h]	20	45	22
H_2 während Reakt. [mMol]	0.89	0.783	0.797
Mol.-%	101	89	48.2
p_t [Torr]	718	716	711
v_t [ml]	23.0	20.3	20.9
T [°K]	297.3	298.8	299.5
H_2 im Rückst. [mMol]	nicht gemessen		0.0
Legierung	A	A	B

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Calciumstannid mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran bei -78°C wird kein Polystannan $(SnH_2)_x$ erhalten. Seine Bildung in flüssigem Ammoniak beruht also nicht auf einem Temperatureffekt.

Versuch 18

Zweck: Darstellung von $(GeH_2)_x$ durch Umsetzung von CaGe mit Jodwasserstoff in flüssigem Ammoniak (Modellversuch).

Durchführung: Es wurde in den gleichen Bombenrohren und in der Weise gearbeitet, wie bei der entsprechenden Umsetzung von Calciumstannid ausführlich beschrieben (Versuche 7-15).

Tabelle 10

Versuch		18
CaGe	[mg]	459
	[mMol]	4.07
NH_4J	[mg]	1200
	[mMol]	8.3
CaGe:NH_4J		1:2.04
R.-temp.	[°C]	-78
R.-zeit	[h]	23
H_2 während Reaktion	[mMol]	0.237
p_t	[Torr]	714.5
v_t	[ml]	6.1
T	[°K]	294.3
Mol-% H_2		5.8
H_2 im Rückst.	[mMol]	1.82
p_t	[Torr]	715
v_t	[ml]	46.8
T	[°K]	294.4
$(GeH_2)_x$ Mol-%		44.8

Ergebnis: Die Umsetzung verläuft wie beim Calciumstannid. Die Ausbeute an Polygerman $(GeH_2)_x$ ist grösser als die Ausbeute an Polystannan $(SnH_2)_x$.

Versuch 19

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-methoxid durch Umsetzung von Zinn(II)-bromid mit Natriummethylat in Methanol

Durchführung:

$$SnBr_2 + 2\ NaOMe \longrightarrow Sn(OMe)_2 + 2\ NaBr.$$

783 mg (= 34.0 mMol) Natrium wurden in 30 ml absolutem Methanol gelöst und dazu unter Rühren im Verlauf von 30 Minuten 4.76 g (= 17.0 mMol) in Methanol gelöstes Zinn(II)-bromid getropft. Dabei erwärmte sich die Lösung allmählich. Das zunächst ausfallende Zinn(II)-methoxid löste sich in der überschüssigen Natriummethylatlösung wieder auf, bis etwa die Hälfte des Zinn(II)-bromids zugegeben war. Dann fiel Zinn(II)-methoxid als weisser, flockiger Niederschlag aus. Es wurde noch 2 Stunden lang bei Raumtemperatur weitergerührt und dann 3 Stunden am Rückfluss gekocht, um die Reaktion zu Ende zu führen. Zinn(II)-methoxid ist in Methanol unlöslich, alle anderen Reaktionspartner sind in Methanol gut löslich, jedoch hält das amorphe Zinn(II)-methoxid Fremd-Ionen hartnäckig zurück. Es wurde mit einer G3-Fritte abfiltriert und 10mal mit je 20 ml absolutem Methanol gewaschen, bis das Filtrat bromidfrei war. Zinn(II)-methoxid wurde am Hochvakuum getrocknet und zur Wägung und Aufbewahrung in ein kleines Schlenkrohr überführt. Die erfasste Ausbeute betrug 2.20 g = 71.6% d.Th.

Analyse: Zur Analyse wurde das Zinn(II)-methoxid zweimal mit rauchender Salpetersäure unter der Infrarotlampe abgeraucht und der gebildete Zinnstein bei 1000°C konstant geglüht.

Einwaage: 394.8 mg $Sn(OMe)_2$

Auswaage: 332.4 mg SnO_2

= 66.3% Sn ber. 65.66% Sn

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinn(II)-bromid mit Natriummethylat wird Zinn(II)-methoxid als weisse amorphe Substanz erhalten, die sich ohne zu schmelzen oberhalb von 100°C unter Verfärbung zersetzt. Zinn(II)-methoxid ist unlöslich in Methanol, Äther, Tetrahydrofuran, Benzol und Kohlenwasserstoffen. Es ist ausserordentlich hydrolyse- und oxydationsempfindlich.

Versuch 20

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei 0°C in Tetrahydrofuran.

Durchführung:

$$3\ Sn(OMe)_2 + 4\ (BH_3)_2 \longrightarrow 3\ Sn(BH_4)_2 + 2\ B(OMe)_3.$$

In eine Suspension von 700 mg (= 3.88 mMol) Zinn(II)-methoxid in 20 ml Tetrahydrofuran, die sich in einer Schlenkfalle befand, wurde bei 0°C ein mit Diboran beladener Stickstoffstrom eingeleitet. Dabei färbte sich die Lösung sofort braunschwarz und entwickelte Wasserstoff. Nach kurzer Zeit bildete sich ein Zinnspiegel. Der Versuch wurde abgebrochen. Das ausgeschiedene Zinn wurde zu einem Regulus zusammengedrückt, gewaschen und getrocknet. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 231-232°C (Lit. 232°C).

Ergebnis: Zinn(II)-methoxid wird in Tetrahydrofuran bei 0°C von Diboran zu metallischem Zinn reduziert.

Versuch 21

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Tetrahydrofuran.

Durchführung:

$$2\ Sn(OMe)_2 + 3\ (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Sn(BH_4)_2 + 2\ HB(OMe)_2.$$

In eine Reaktionsfalle der Hochvakuumapparatur wurden auf 1.35 g (= 7.48 mMol) Zinn(II)-methoxid 20 ml Tetrahydrofuran und überschüssiges Diboran (25 mMol $LiBH_4$) kondensiert. Nach dem Auftauen auf -78°C färbte sich die Lösung gelborange und das anfangs als Bodenkörper vorhandene Zinn(II)-methoxid ging beim Rühren in kurzer Zeit in Lösung. Da sich das in Tetrahydrofuran gelöste überschüssige Diboran bei -78°C nicht abdestillieren liess, wurde das Kühlbad langsam erwärmt. Bei -65° bis -60°C entfärbte sich die Lösung plötzlich und entwickelte dabei sehr viel Wasserstoff (in drei, auf -186°C gehaltenen Fallen nichtkondensierbares Gas). Metallisches Zinn schied sich an der Gefässwand ab. Der Versuch wurde abgebrochen.

Ergebnis: Zinn(II)-methoxid setzt sich in Tetrahydrofuran mit Diboran bei -78°C zu einer löslichen, gelb-orange gefärbten Verbindung um (Zinn(II)-boranat, vgl. Versuche 22-27). Diese zersetzt sich bei -65° bis -60°C. Unterhalb -65°C lässt sich Tetrahydrofuran und darin gelöstes Diboran [40] und Dimethoxyborin im Hochvakuum nicht entfernen, so dass das Zinn(II)-boranat nicht isoliert werden konnte.

Versuch 22

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Diäthyläther.

Durchführung:

$$2\ Sn(OMe)_2 + 3\ (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Sn(BH_4)_2 + 2\ HB(OMe)_2.$$

Als Reaktionsgefäss diente eine lange Schlenkfalle. Darin befanden sich 488 mg (= 2.71 mMol) Zinn(II)-methoxid, aufgeschlämmt in 35 ml Diäthyläther. Stickstoff wurde durch ein Rohr eingeleitet, das etwa 1 cm über dem Boden der Schlenkfalle endete. Darunter lag ein kleiner Magnet, mit dem während der Reaktion kräftig gerührt wurde. Das Reaktionsgefäss wurde mit einem Kühlbad aus Methanol und CO_2 auf -78°C gekühlt. Dann wurde dem Stickstoffstrom Diboran zugemischt. Nach wenigen Minuten färbte sich die anfangs weisse Aufschlämmung des Zinn(II)-methoxids deutlich gelb, die Farbe vertiefte sich im Laufe der Reaktion. Nach 4 Stunden wurde die Diboranentwicklung beendet und der Stickstoffstrom abgestellt. Das Reaktionsgefäss wurde auf -120°C abgekühlt und an die Hochvakuumapparatur angeschlossen. Beim Evakuieren wurde wenig an die wärmeren Teile verspritzt und zersetzte sich dort unter Zinnabscheidung. Nicht umgesetztes Diboran wurde aus dem -120°C-Bad herausdestilliert und dann bei -78°C Dimethoxyborin und Äther bei laufender Hg-Pumpe im Verlauf von 30 Stunden entfernt. Es hinterblieb ein gelber Rückstand.

Analyse: Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz konnte keine Einwaage gemacht werden. Deshalb wurde die gesamte Menge auf das Verhältnis Bor zu Wasserstoff untersucht. Dazu wurde in die auf -78°C gekühlte Schlenkfalle ausgekochte 2n Schwefelsäure getropft. Die ersten Anteile reagierten sehr heftig. Die Mischung liess man sich bis 0°C erwärmen. Bei der Zersetzung war metallisches Zinn entstanden, das unter den angegebenen Bedingungen nicht in Lösung ging.
Der gebildete Wasserstoff wurde getöplert.

v = 759 ml p = 63.3 Torr T = 293.3°K

= 2.63 mMol Wasserstoff.

Die Lösung wurde anschliessend genau neutralisiert, mit Mannit versetzt und die Borsäure gegen Bromthymolblau (BTB) titriert.
Verbrauch 0.1n Natronlauge: 7.37 ml = 0.737 mMol Bor.
Die gelbe Substanz ergab also Bor und Wasserstoff im Verhältnis B : H_2 = 0.737 : 2.63 = 1 : 3.57.

Ergebnis: Diboran reagiert mit Zinn(II)-methoxid in Diäthyläther bei -78°C nicht quantitativ. Die Ausbeute an Zinn(II)-boranat betrug nur 13.6% (bezogen auf Bor). Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff wurde bei der Hydrolyse mit B : H_2 = 1 : 3.57 gefunden, wie es der Formel $Sn(BH_4)_2$ entspricht (vgl. S. 49).

Versuch 23

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Diäthyläther.

Durchführung: Die Umsetzung wurde in dem in Abb. 6 gezeigten Apparat ausgeführt.

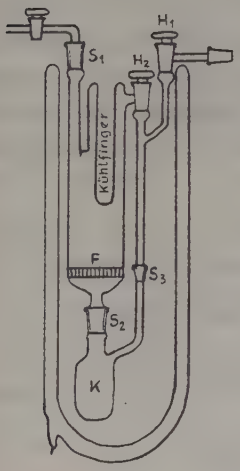


Abb. 6
Apparat zum Darstellen und Extrahieren von $Sn(BH_4)_2$

Die Schliffe und Hähne waren mit Silikonfett gefettet. Durch den Schliff S1 wurden unter Stickstoff 506 mg (= 2.80 mMol) Zinn(II)-methoxid auf die Fritte gebracht und dann der gesamte Apparat vorsichtig in einen grossen Dewar gesenkt, der ein Kühlbad aus Methanol und CO_2 enthielt (-78°C). Bei geschlossenem Hahn H2 wurden möglichst rasch 25 ml Diäthyläther auf die Fritte gebracht. Dabei verhinderte der von unten auf die Fritte drückende Stickstoff ein Abfliessen des Lösungsmittels. Nachdem auch der eingefüllte Äther auf -78°C abgekühlt war, wurde dem Stickstoff Diboran beigemischt. Der Gasstrom wirbelte die Suspension des Methoxides über der Fritte ständig auf. Durch einen Sichtstreifen im Dewar konnte die Reaktion beobachtet werden. Nach kurzer Zeit trat wieder eine deutliche Gelbfärbung auf. Nach 8 Stunden wurde die Diboranentwicklung beendet und die ätherische Lösung vorsichtig in das Kölbchen K gesaugt. Auf der Fritte hinterblieb ein gelber Festkörper. Über den Hahn H1 wurde der Apparat mit der Hochvakuumapparatur verbunden und unter langsamem

Evakuieren noch vorhandenes Diboran abdestilliert. Dimethoxyborin und Diäthyläther wurden bei laufender Hg-Pumpe entfernt (-78°C-Bad, 50 h). Dann wurden etwa 20 ml Dimethyläther in den Extraktionsapparat einkondensiert. Bei geschlossenem Hahn H1 und geöffnetem Hahn H2 konnte der Dimethyläther durch Füllen des Kühlfingers mit jeweils wenig flüssigem Stickstoff im Kreislauf destilliert werden. Der abtropfende Dimethyläther sammelte sich auf der Fritte und floss nach Erreichen einer gewissen Schichthöhe in das Kölbchen K ab. Da sich das äussere Kühlbad dabei stark abkühlte, musste nach einiger Zeit das Extrahieren beendet werden. Der Dimethyläther wurde im Hochvakuum vollständig entfernt und dann das Kühlbad soweit gesenkt, dass der Schliff S2 gerade aus der Badflüssigkeit herausragte. Dadurch erwärmten sich die darüberstehenden Teile, und der nicht extrahierte Boranatrest auf der Fritte verpuffte. Nach dem vollständigen Erwärmen wurde alles von aussen sorgfältig getrocknet, dann der Apparat mit Stickstoff gefüllt und der obere Teil abgezogen. Möglichst rasch wurde der Schliff S2 mit einem Tropftrichter und der Schliff S3 mit einem Übergangsstück mit Schiffschem Hahn verschlossen. Das Kölbchen K verblieb die ganze Zeit bei -78°C. Es wurde dann an die Hochvakuumapparatur gesteckt und evakuiert. Die darin befindliche gelbe Substanz wurde zur Analyse verwendet.

Analyse: Die Zersetzung des Boranats erfolgte mit einem Gemisch aus 2n Schwefelsäure und Methanol (1:6). Bei -78°C trat nur langsam Reaktion ein, beim Erwärmen bis -50°C verlief die Zersetzung rasch und vollständig. Dabei schied sich schwammartiges Zinn ab, die Lösung war klar und farblos. Das gebildete Gas wurde getöplert.

v = 759 ml p = 63.5 Torr T = 294.2°K
= 2.63 mMol Wasserstoff.

Danach wurde das Kölbchen von der Hochvakuumapparatur abgenommen, die Lösung alkalisch gemacht und das die Borsäureanalyse störende Methanol abdestilliert. Es wurde genau neutralisiert, mit Mannit versetzt und gegen BTB titriert.
Verbrauch 0.1n Natronlauge: 7.65 ml = 0.765 mMol Bor.
Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff betrug also 0.765 : 2.63 = 1 : 3.44.

Ergebnis: Das bei der Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran gebildete Zinn(II)-boranat konnte von nichtumgesetzten Zinn(II)-methoxid abgetrennt werden. Die quantitative Bor- und Wasserstoffanalyse ergab ein Verhältnis $B : H_2 = 1 : 3.44$ entsprechend einer Formel $Sn(BH_4)_2$ (vgl. S. 49).

Versuch 24

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran, Analyse von Zinn und Wasserstoff.

Durchführung: Die Arbeitsweise wurde bei Versuch 23 ausführlich beschrieben. 890 mg (= 4.92 mMol) Zinn(II)-methoxid wurden in 30 ml Diäthyläther umgesetzt. Auf das Extrahieren mit Dimethyläther musste verzichtet werden (Mangel an Kühlmitteln). Nach der Entfernung alles im Hochvakuum Flüchtigen wurde das Kölbchen abgezogen und der Inhalt zur Analyse verwendet.

Analyse: Das Boranat wurde mit 2n Schwefelsäure und Methanol (1:6) bei -78°C bis -50°C zersetzt. Das gebildete Gas wurde getöplert.

$v = 258$ ml $\quad p = 20.4$ Torr $\quad T = 294.5°K$

$=$ 0.286 mMol Wasserstoff.

Das ausgeschiedene Zinn wurde abfiltriert und die Lösung auf Zinn geprüft. Mit Molybdatophosphorsäure und mit Schwefelwasserstoff konnte kein Zinn mehr nachgewiesen werden. Die Lösung wurde verworfen.

Das Zinn wurde aus dem Kölbchen und vom Filter mit Salzsäure gelöst, mit wenig Brom oxydiert und anschliessend mit Ammoniak als Oxidhydrat gefällt und bei 1000°C zu Zinnstein geglüht.
Auswaage: 6.20 mg SnO_2 = 0.0411 mMol Sn.
Das Verhältnis Zinn zu Wasserstoff errechnet sich daraus zu Sn : H = 0.0411 : 0.286 = 1 : 6.95.

Ergebnis: Bei der Zersetzung des Zinn(II)-boranats mit 2n Schwefelsäure und Methanol wird das Zinn quantitativ zur elementaren Stufe reduziert und geht bei -50°C nicht mehr in Lösung. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$Sn(BH_4)_2 \xrightarrow[CH_3OH/H_2O]{H^+} Sn + 2\,B(OH)_3 + 7\,H_2.$$

Das geforderte Verhältnis Zinn zu Wasserstoff gleich 1 zu 7 wurde gefunden.

Versuch 25

Zweck: Bestimmung der Löslichkeit von Zinn(II)-boranat in Diäthyläther bei -78°C.

Durchführung: Die Arbeitsweise wurde bei Versuch 23 ausführlich beschrieben. 520 mg (=2.88 mMol) unter Stickstoff im Schlenkrohr fein gepulvertes Zinn(II)-methoxid wurden in 30 ml Diäthyläther umgesetzt. Die gelbe Lösung wurde in

das Kölbchen K gesaugt und alles im Hochvakuum Flüchtige abdestilliert. Ohne weitere Extraktion mit Dimethyläther wurde der Inhalt des Kölbchens analysiert.

Analyse: Die Zersetzung des Boranates erfolgte mit 2n Schwefelsäure und Methanol (1:6) bei -78°C bis -50°C. Der gebildete Wasserstoff wurde getöplert.

v = 85.5 ml p = 59.0 Torr T = 292.8°K
= 0.276 mMol Wasserstoff = 0.039 mMol Zinn(II)-boranat.

Ergebnis: Die Löslichkeit von Zinn(II)-boranat in Diäthyläther bei -78°C beträgt (errechnet aus den Werten von Versuch 24 und 25) 0.0013 mMol/ml = 0.198 mg/ml.

Versuch 26

Zweck: Untersuchung der thermischen Zersetzung von Zinn(II)-boranat.

Durchführung: Zinn(II)-boranat wurde wie in Versuch 23 dargestellt. Nach dem Herausheben des oberen Teiles des Extraktionsapparates aus der Kühlflüssigkeit verpuffte der auf der Fritte befindliche Anteil des Boranates wieder mit deutlichem Knall. Die Gefässwände bedeckten sich dabei mit einem matt-schwarzen Belag. Das entstandene Gas wurde durch 2 saubere, mit flüssiger Luft gekühlte Fallen abgesaugt. Etwa entstandenes Diboran hätte in den Fallen kondensiert werden müssen. Es wurden sehr geringe Mengen einer Flüssigkeit in der 1.Falle gefunden, jedoch liess sich darin weder aktiver Wasserstoff noch Borsäure nach der Hydrolyse nachweisen. Vermutlich handelte es sich um Äther (Geruch).

Das feste Boranat im Kölbchen K wurde langsam über -78°C erwärmt (etwa 1°C/h). Bei -65°C begann sich an einigen Stellen ein blanker Zinnspiegel zu bilden neben unverändertem gelben Zinn(II)-boranat. Das gebildete Gas und flüchtige Zersetzungsprodukte wurden laufend abgezogen. Im Destillat konnte aktiver Wasserstoff und Bor nachgewiesen werden (Gasentwicklung mit Methanol, grüne Flamme). Im Verlauf einiger Stunden zerfiel das gesamte Boranat bei -65°C bis -63°C.

Ergebnis: Beim raschen Erwärmen über -78°C zerfällt Zinn(II)-boranat in die Elemente. Bei vorsichtiger Temperatursteigerung erhält man bei -65°C aus Zinn(II)-boranat metallisches Zinn, Diboran und Wasserstoff.

Versuch 27

Zweck: Darstellung von Zinn(II)-boranat in Dimethyläther.

Durchführung: In eine Reaktionsfalle an der Hochvakuum-Apparatur wurden auf 132.0 mg (= 0.731 mMol) Zinn(II)-methoxid 25 ml Dimethyläther und etwa 20

mMol ätherfreies Diboran kondensiert. Die Mischung wurde bei -105°C aufgetaut. Im Verlauf von 2 Stunden war keine Reaktion festzustellen. Dann wurde das Kühlbad auf -78°C gebracht, und nach kurzer Zeit färbte sich die Lösung leuchtend gelb. Das anfangs als Bodenkörper vorhandene Zinn(II)-methoxid wurde gelegentlich mit einem kleinen Magneten aufgewirbelt. Es verschwand allmählich bis auf einen ganz geringen Rest. Die Reaktionsmischung verblieb 20 Stunden bei -78°C, dann wurde auf -115°C gekühlt und der überschüssige Dimethyläther abgezogen. Die Entfernung des bei der Reaktion gleichfalls gebildeten Dimethylätherborins [21] machte Schwierigkeiten. Es wurde 280 (!) Stunden lang bei laufender Hg-Pumpe abgezogen.

Analyse: Das in der Reaktionsfalle zurückbleibende rein gelbe Zinn(II)-boranat wurde mit 2n Schwefelsäure und Methanol (1:6) bei -78°C bis -50°C zersetzt. Der entstandene Wasserstoff wurde getöplert.

v = 880 ml p = 105.5 Torr T = 295.0°K
= 5.05 mMol Wasserstoff.

Die Borsäure wurde (nach der Entfernung des Methanols, genauer Neutralisation und Zugabe von Mannit) mit 0.1n Natronlauge titriert gegen BTB.
Verbrauch 0.1n Natronlauge: 15.07 ml = 1.507 mMol Bor.
Der Zinnwert ergibt sich aus der Einwaage.
Die bei der Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran gewonnene gelbe Substanz ergab bei der Analyse Zinn, Bor und Wasserstoff im Verhältnis
$Sn : B : H_2$ = 0.731 : 1.507 : 5.05 = 1 : 2.06 : 6.90.
Berechnet für $Sn(BH_4)_2$ (vgl. S. 49): Sn : B : H = 1 : 2 : 7.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Dimethyläther lässt sich bei geringen Konzentrationen (etwa 0.03 mMol $Sn(OMe)_2$/ml) ein vollständiger Umsatz zu Zinn(II)-boranat erzielen.

Versuch 28

Zweck: Darstellung von Triäthylzinnmethoxid durch Umsetzung von Triäthylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol [22].

Durchführung:

$$Ät_3SnCl + NaOMe \longrightarrow Ät_3SnOMe + NaCl.$$

1.02 g Natrium (= 44.3 mMol) wurden in 20 ml Methanol gelöst und dazu unter kräftigem Rühren eine Mischung von 10.70 g (= 44.3 mMol) Triäthylzinnchlorid und 10 ml Methanol getropft. Die Lösung erwärmte sich dabei, und Natriumchlorid fiel als weisser kristalliner Niederschlag aus. Nachdem alles Triäthylzinnchlorid zugegeben war, wurde 2 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, dann das Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung fraktioniert. Methanol wurde bei Normaldruck abdestilliert, Triäthylzinnmethoxid ging bei 83-90°C/16-20 Torr über (Lit. 73-74°C/13 Torr). Die Ausbeute betrug 8.95 g = 85.2 % d.Th. Das Destillat war halogenfrei, es hydrolysierte rasch an feuchter Luft. Dabei entstand Triäthylzinnhydroxid mit einem Schmelzpunkt von 44°C (Lit. 44-45°C).

Ergebnis: Triäthylzinnmethoxid wurde bei der Umsetzung von Triäthylzinnchlorid mit Natriummethylat als klare, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit erhalten. Es riecht ähnlich wie das Triäthylzinnchlorid und reizt die Schleimhäute sehr stark.

Versuch 29

Zweck: Darstellung von Diäthylzinn-dimethoxid durch Umsetzung von Diäthylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol [23].

Durchführung:

$$Ät_2SnCl_2 + 2\ NaOMe \longrightarrow Ät_2Sn(OMe)_2 + 2\ NaCl.$$

2.02 g (= 88 mMol) Natrium wurden in 20 ml Methanol gelöst und dazu unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 10.82 g (= 44 mMol) Diäthylzinnchlorid in 20 ml Methanol getropft. Nach der Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und bei Raumtemperatur gerührt, bis die Lösung neutral reagierte (3 h). Dann wurde vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert und die Hauptmenge Methanol bei Normaldruck abdestilliert. Die letzten Anteile wurden im Hochvakuum entfernt. Das zurückbleibende Diäthylzinn-dimethoxid konnte im Hochvakuum bei 80-85°C destilliert werden (Lit. 124-126°C/3 Torr). Während der Destillation wurde plötzlich etwa die Hälfte der Flüssigkeit im Destillationskolben fest. Die Ausbeute betrug 4.20 g = 40.0% d.Th..

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diäthylzinnchlorid mit Natriummethylat wurde Diäthylzinn-dimethoxid als klare, farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit erhalten. Es riecht abscheulich und reizt stark die Schleimhäute.

Versuch 30

Zweck: Darstellung von Trimethylzinn-methoxid durch Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol.

Durchführung:

$$Me_3SnCl + NaOMe \longrightarrow Me_3SnOMe + NaCl.$$

In 20 ml Methanol wurden 460 mg (= 20 mMol) Natrium gelöst und dazu unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 4.00 g (= 20 mMol) Trimethylzinnchlorid in 10 ml Methanol getropft. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde lang gerührt und dann die Lösung mittels einer Fritte vom ausgefallenen Natriumchlorid getrennt. Bei der anschliessenden Fraktionierung über eine kleine Füllkörperkolonne ging alles Flüchtige bei 64-64.5°C/724 Torr über (Kp. MeOH 64.65°C/760 Torr). Im Kolben verblieb ein weisser Rückstand. Im Destillat wurde Zinn nachgewiesen (Abrauchen mit konz. Schwefelsäure).

Ergebnis: Das erwartete Trimethylzinn-methoxid konnte von überschüssigem Methanol nicht abgetrennt werden.

Versuch 31

Zweck: Darstellung von Trimethylzinn-methoxid durch Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Pentan.

Durchführung: 2.30 g (= 100 mMol) Natrium wurden in Methanol gelöst und das Methylat zur Trockne eingedampft. Die letzten Reste Methanol wurden im Hochvakuum entfernt. Das trockene Natriummethylat wurde zerstossen und dazu eine Lösung von 2.0 g (= 10 mMol) Trimethylzinnchlorid in 25 ml Pentan gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde am Rückfluss gekocht, bis nach 8 Stunden die Pentanphase chloridfrei war. Natriummethylat und Natriumchlorid wurden abfiltriert und das Pentan aus einem -70°-Bad herausdestilliert. Dabei verblieb kein Rückstand. Im Destillat konnte Zinn nachgewiesen werden (Abrauchen mit konz. Schwefelsäure). Anschliessend sollte bei Normaldruck fraktioniert werden; das Kölbchen zerbrach jedoch, und die Flüssigkeit ging verloren.

Ergebnis: In Pentan gelöstes Trimethylzinnchlorid reagiert mit Natriummethylat. Das erwartete Trimethylzinn-methoxid liess sich durch Destillation im Hochvakuum nicht von Pentan abtrennen.

Versuch 32

Zweck: Darstellung von Trimethylzinn-methoxid durch Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat ohne Lösungsmittel.

Durchführung: In eine Falle wurden 25 ml Methanol destilliert und 5.0 g (= 218 mMol) Natrium darin gelöst. Dann wurde das überschüssige Methanol bei Normaldruck abdestilliert und die letzten Reste im Hochvakuum bei Badtemperaturen bis +100°C entfernt. Auf das trockene, abgekühlte Natriummethylat wurden 4.0 g (= 20.0 mMol) Trimethylzinnchlorid sublimiert. Die Reaktionsfalle wurde mit trockenem Stickstoff auf etwa 600 Torr belüftet, um beim anschliessenden Erwärmen das Absublimieren des Trimethylzinnchlorids zu verhindern. Die Falle wurde im Ölbad 4 Stunden auf 40-50°C erwärmt und stand über Nacht bei Raumtemperatur. Dann wurde eingefroren, evakuiert und danach alles bis +50°C Flüchtige in eine 2.Falle destilliert. Hierin sammelte sich eine Flüssigkeit und wenig eines weissen Festkörpers. Die Flüssigkeit wurde bei -30°C in eine Wägefalle destilliert. Die Ausbeute betrug 1.97 g. Der Schmelzpunkt lag bei -57°C. Bei dieser Temperatur betrug der Dampfdruck bereits 2 Torr. Um das Sublimieren zu vermeiden und nicht zu schnell zu destillieren, wurde durch 3 Fallen destilliert: -52°/-78°/-186°C. Der Verlauf der Destillation wurde durch Messung der 0°-Tension verfolgt. 8 Fraktionen mit einer einheitlichen 0°-Tension von 58 Torr konnten abgetrennt werden. Davon wurde ein IR-Absorptionsspektrum in einer Gasküvette bei 10 Torr im Natriumchloridbereich aufgenommen (Perkin-Elmer 21). Es zeigte folgende Banden:

3700 cm^{-1}	s	1198 cm^{-1}	st
3050 "	sh	1190 "	m
2995 "	s st	1057 "	s st
2933 "	s st	1032 "	s st
1730 "	s	1010 "	m
1440 "	s	875 "	sh
1207 "	sh	771 "	s st

(s = schwach, m = mittel, st = stark, s st = sehr stark, sh = Schulter)

Beim Auftauen trennte sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, die aber bei Raumtemperatur fast vollständig mischbar waren. Demnach destillierte ein azeotropes Gemisch. Die noch verbliebene Flüssigkeit liess sich im Hochvakuum nicht weiter trennen.

Ergebnis: Aus dem Reaktionsgemisch aus $(CH_3)_3SnCl$ mit CH_3ONa konnte eine wasserhelle Flüssigkeit destilliert werden. Sie ist aber nicht einheitlich (Me_4Sn + Me_3SnOMe /vgl. Versuch 35). Sie löst sich sehr leicht im Schliff-Fett und wurde daher in Wägefallen in festem Kohlendioxid aufbewahrt.

Versuch 33

Zweck: Darstellung von Trimethylzinn-methoxid

Durchführung: Es wurde wie bei Versuch 32 verfahren.

Einwaagen: 5.5 g (= 240 mMol) Natrium
5.2 g (= 26.1 mMol) Trimethylzinnchlorid.

Das Natrium wurde vor der Verwendung mit Methanol sorgfältig gespült. Die Ausbeute betrug 2.45 g Flüssigkeit. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Versuch 32. Wieder wurde überraschenderweise das azeotrope Gemisch erhalten, jedoch nicht soviel wie bei Versuch 32. Die restliche Flüssigkeit liess sich nicht weiter trennen. Sie wurde mit dem gleichen Anteil von Versuch 32 vereinigt und bei Normaldruck destilliert. Der Siedepunkt lag konstant bei 74.5°C/708 Torr. Im Destillationskolben hinterblieb wenig eines weissen Festkörpers als Rückstand.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat wurde eine klare farblose Flüssigkeit erhalten, Kp 74.5°C/708 Torr (Me_4Sn / vgl. Versuch 35).

Versuch 34

Zweck: Versuch zur Erhöhung der Ausbeute von Trimethylzinnmethoxid.

Durchführung: Es wurde wie bei Versuch 32 und 33 verfahren.

Einwaage: 5.0 g (= 218 mMol) Natrium
5.0 g (= 25.1 mMol) Trimethylzinnchlorid.

Die Reaktionstemperatur lag bei diesem Versuch bei +80°C.

Die Ausbeute betrug: 2.23 g Flüssigkeit.

Bei der Aufarbeitung gab es nur einen geringen Vorlauf, die Hauptmenge zeigte eine konstante 0°-Tension von 32 Torr.

Molekulargewicht:

Von der Hauptfraktion wurde die Dampfdichte bestimmt.

Einwaage: 0.3802 g

v = 628.9 ml p = 61.1 Torr T = 294.4°K

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 182. (Berechnet für Trimethylzinnmethoxid: 194.8; für Zinntetramethyl: 178.8.)

IR-Spektrum: Das IR-Absorptionsspektrum wurde im Natriumchlorid-Bereich mit einer Gasküvette bei 10 Torr aufgenommen. Es war mit dem bei Versuch 32 (siehe S. 54) erhaltenen identisch, jedoch fiel auf, dass die der Sn-O-C Schwingung zugeschriebene Bande sehr viel schwächer war und nur einfach bei 1060 cm^{-1} auftrat.

Dampfdruckkurve: Von der Hauptfraktion wurde eine Dampfdruckkurve im Bereich von -34° bis +16°C aufgenommen. Zur Temperaturmessung wurde ein Hg-Thermometer mit 1/10°C Teilung benutzt. Unterhalb -34° fehlte ein geeignetes Thermometer.

°C	-33.7	-30.8	-27.3	-23.0	-19.0	-15.2	-12.1
Torr	4.0	5.0	6.1	8.7	11.5	13.2	16.1
°C	-8.1	-5.5	-2.4	0.0	+5.0	+10.1	+16.1
Torr	20.0	23.1	28.1	32.4	42.4	54.7	73.0

Die graphische Darstellung der Messwerte im log p - 1/T Diagramm zeigte, dass die gemessene Kurve mit der bekannten Dampfdruckkurve des Zinntetramethyls zusammenfiel.

Analyse: Wegen der Flüchtigkeit der Substanz musste die Zinnbestimmung im Bombenrohr ausgeführt werden. Dazu wurden 3 ml rauchende Salpetersäure und 0.2 ml konzentrierte Schwefelsäure in das Bombenrohr eingefüllt und die Substanz im Hochvakuum einkondensiert. Dann wurde abgeschmolzen. Die Zersetzung erfolgte 18 Stunden lang bei 190-200°C. Nach dem Abkühlen wurde das Bombenrohr geöffnet, die Säure verdünnt und der ausgeschiedene Zinnstein abfiltriert und bei 1000°C geglüht.
Einwaage: 625.3 mg
Auswaage: 523.8 mg SnO_2 = 65.98% Zinn.
(Berechnet für Zinntetramethyl: 66.39% Zinn; für Trimethylzinnmethoxid: 60.95% Zinn.)

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natriummethylat ist als einziges Reaktionsprodukt Zinntetramethyl isoliert worden.

Versuch 35

Zweck: Untersuchung der bei den Versuchen 32 bis 34 erhaltenen Flüssigkeiten im Gaschromatographen.

Durchführung: Die Untersuchungen wurden mit dem Gaschromatographen "Fraktometer" der Firma Perkin Elmer gemacht. Zur Trennung wurde eine 1m lange

T-Säule von Perkin Elmer benutzt (Säulenfüllung 2.2'-Dicyano-diäthyläther auf Kieselgur). Die gesamte Apparatur wurde mit Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 65 ml pro Minute gespült. Die Arbeitstemperatur betrug 55°C. Zum Vergleich wurden 5 µl Zinntetramethyl eingespritzt. Die Retentionszeit betrug 20 Sekunden. Danach wurden 5 µl des azeotropen Gemisches von Versuch 32 eingespritzt. Es zeigte 2 Peaks mit Retentionszeiten von 20 Sekunden und 3 Minuten im Verhältnis etwa 7 : 1. Die Hauptmenge war also Zinntetramethyl. Bei der Messung der bei Versuch 34 erhaltenen Flüssigkeit wurden wieder 2 Peaks gefunden mit den gleichen Retentionszeiten. Der zweite war aber nur sehr schwach ausgeprägt, der Anteil betrug weniger als 1% des gefundenen Zinntetramethyls. Zusammen mit den Ergebnissen der IR-Absorptionsspektren lässt sich die Substanz mit der Retentionszeit von 3 Minuten als das gesuchte Trimethylzinnmethoxid festlegen.

Ausserdem wurde noch der bei Normaldruck destillierte Anteil von Versuch 32 und 33 untersucht. Hier trat nur noch ein Peak auf mit der Retentionszeit 20 Sekunden. Es handelte sich um reines Zinntetramethyl. Das ursprünglich noch vorhandene Trimethylzinn-methoxid musste sich bei der Destillation zersetzt haben.

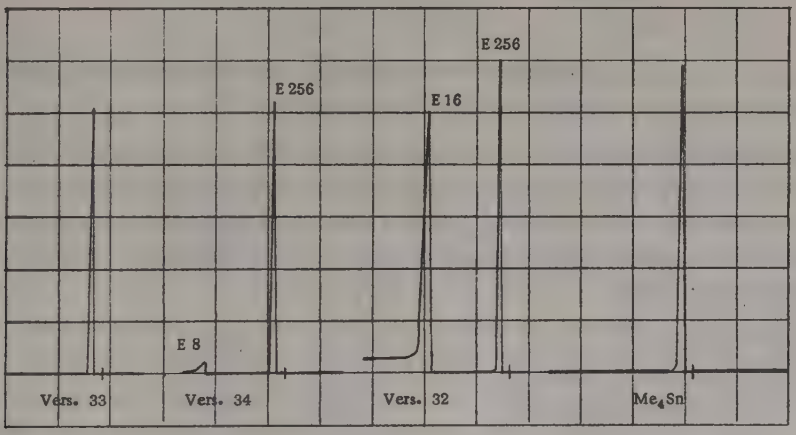


Abb. 7 Gaschromatogramme der untersuchten Flüssigkeiten
E = reziproke Werte der eingestellten Empfindlichkeit

Ergebnis: Das bei Versuch 32 erhaltene azeotrope Gemisch besteht aus 85% Zinntetramethyl und 15% Trimethylzinn-methoxid. In dem bei Normaldruck (und erhöhter Temperatur) destillierten Anteil ist kein Trimethylzinn-methoxid mehr nachzuweisen. Das bei Versuch 34 erhaltene Zinntetramethyl ist mit geringen Mengen Trimethylzinn-methoxid verunreinigt.

Versuch 36

Zweck: Darstellung von Dimethylzinn-dimethoxid durch Umsetzung von Dimethylzinnchlorid mit Natriummethylat in Methanol.

Durchführung: 6.08 g (= 262 mMol) Natrium wurden in 80 ml Methanol gelöst und dazu unter Rühren bei 0°C die berechnete, in 50 ml Methanol gelöste Menge Dimethylzinnchlorid (28.6 g = 131 mMol) getropft. Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurde weiter gerührt, bis die Reaktionslösung neutral reagierte. Vom ausgefallenen Natriumchlorid wurde über eine G3 Fritte abfiltriert. Das überschüssige Methanol wurde grösstenteils bei Normaldruck abdestilliert, die letzten 10 ml im Vakuum der Wasserstrahlpumpe. Aus dem weissen Rückstand wurde im Hochvakuum bei +60-70°C ein in wunderbaren Nadeln kristallisierender Festkörper heraussublimiert. Die Ausbeute betrug 6.0 g = 20% d.Th.

Analyse: Die C,H-Bestimmung wurde von der Firma Bernhardt in Mülheim ausgeführt.

Einwaage:	4.520 mg	Einwaage:	8.295 mg
gef. CO_2	3.80 mg	gef. H_2O	4.156 mg
%C	22.94	%H	5.61

Die Ergebnisse stimmen mit guter Genauigkeit mit den für $(CH_3)_2Sn(OCH_3)_2$ berechneten Werten von 22.79 % C und 5.74 % H überein.

Molekulargewicht: Als geeignetes Lösungsmittel für eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung wurde Bromoform gefunden. Käufliches Bromoform DAB VI wurde zur weiteren Reinigung durch eine 40 cm lange mit Aluminiumoxid ("Woelm" basisch, Aktivitätsstufe 1) gefüllte Säule geschickt. Der erste Anteil wurde verworfen.

Einwaage [mg]	111.2	186.6
Gefrierpunktserniedrigung [°C]	0.104	0.171
Lösungsmittelmenge [g]	78.58	78.58
K Bromoform	14.4	
Molekulargewicht	196	200

Für Dimethylzinn-dimethoxid errechnet sich ein Molekulargewicht von 210.7. Die erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze der Methode damit überein. Dass beide Werte etwas zu niedrig ausfielen, liegt an der extremen Hydrolyseempfindlichkeit des Dimethylzinn-dimethoxids.

IR-Spektrum: Das IR-Absorptionsspektrum wurde in einer Aufschlämmung der Substanz in Nujol gemessen. Es zeigt im Bereich von 8μ bis 15μ folgende Banden:

1189 m; 1173 sh; 1062 sh; 1032 sst; 980 sh; 765 sst; 732 st cm^{-1}

Dimethylzinn-dimethoxid schmilzt im geschlossenen Rohr bei 86-87°C. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich ab etwa 140°C zu einem weissen Pulver, das nicht näher untersucht wurde.
Dimethylzinn-dimethoxid ist schwer- bzw. unlöslich in Pentan, Äther und Cyclohexan, mässig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und gut löslich in Chloroform und Bromoform. Es zerfliesst in einer Atmosphäre, die Methanoldampf enthält.

Dimethylzinn-dimethoxid riecht ähnlich unangenehm wie teilalkylierte Zinnhalogenide und reizt wie diese sehr stark die Schleimhäute.

Ergebnis: Dimethylzinnchlorid setzt sich mit Natriummethylat in Methanol zu Dimethylzinn-dimethoxid und Natriumchlorid um. Die Isolierung des Dimethylzinn-dimethoxids bereitet wegen der extremen Löslichkeit in Methanol und der thermischen Instabilität des Produktes Schwierigkeiten.

Versuch 37

Zweck: Untersuchung des Rückstandes von Versuch 34

Durchführung: Der feste im Hochvakuum flüchtige Rückstand wurde zur Klärung des Reaktionsablaufes näher untersucht. Er hatte sich beim Sublimieren in der Falle an 2 Stellen angesammelt. Eine Probe, die dem oberen Ring entnommen war, hatte einen Schmelzpunkt von 110-112°C und reagierte stark alkalisch. Zum Umkristallisieren reichte die Menge nicht aus. Wahrscheinlich handelte es sich dabei um Trimethylzinn-hydroxid (Fp. 118°C), das sich aus Verunreinigungen des Natriummethylats mit Natriumhydroxid gebildet hat. Die unten in der Falle befindliche Substanz schmolz zwischen 84 und 87°C. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzte sie sich ab 130°C unter Bildung eines weissen Pulvers. Sie zeigte damit das gleiche thermische Verhalten wie das bei Versuch 36 erhaltene Dimethylzinn-dimethoxid.

Ergebnis: Der Rückstand bestand aus Dimethylzinn-dimethoxid und wenig Trimethylzinn-hydroxid.

Versuch 38

Zweck: Darstellung von Triphenylzinn-methoxid durch Methanolyse von Triphenylzinn-diäthylamid

Durchführung:

$$Ph_3SnNÄt_2 + MeOH \longrightarrow Ph_3SnOMe + HNÄt_2.$$

8.45 g (= 20.0 mMol) frisch destilliertes Triphenylzinn-diäthylamid wurden mit 8 ml Methanol versetzt, dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung. Es wurde eine Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und eine weitere Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Das überschüssige Methanol und das gebildete Diäthylamin wurden abdestilliert, die Reste im Hochvakuum entfernt. Im Destillat wurde Diäthylamin durch Titration mit 1n Salzsäure quantitativ bestimmt.
Verbrauch 1n Salzsäure: 20.0 ml = 20.0 mMol Amin = 100%.
Das erhaltene Triphenylzinn-methoxid war leicht gelb gefärbt und wurde in Benzol gelöst und durch Zusatz von n-Heptan wieder gefällt. Die erhaltenen Nadeln hatten einen Schmelzpunkt von 65-66°C. Eine qualitative Probe zeigte, dass das Produkt stickstoffrei war.

Analyse: Die C, H-Bestimmung wurde von Herrn Barth im Mikrolabor ausgeführt.

Einwaage	Auswaage	% gefunden	% theoretisch
8.066 mg	17.585 mg CO_2	59.50 C	59.90 C
8.066 mg	3.291 mg H_2O	4.57 H	4.76 H

Zur Zinnbestimmung wurde das Triphenylzinn-methoxid im Quarztiegel mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen, der Kohlenstoff mit rauchender Salpetersäure oxydiert und der Zinnstein bei 1000°C geglüht.
Einwaage: 540.7 mg
Auswaage: 212.0 mg SnO_2 = 30.88% Sn, ber. 31.15 % Sn.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinn-diäthylamid mit Methanol wurde Triphenylzinn-methoxid in weissen, feuchtigkeitsempfindlichen Nadeln und Prismen erhalten.

Versuch 39

Zweck: Darstellung von Tributylzinn-methoxid durch Methanolyse von Tributylzinn-diäthylamid

Durchführung: +)

$$Bu_3SnNÄt_2 + MeOH \longrightarrow Bu_3SnOMe + HNÄt_2.$$

+) gemeinsam mit D.Schmid.

10.0 g (= 27.6 mMol) Tributylzinn-diäthylamid wurden in 30 ml Pentan gelöst und dazu eine Mischung von 5 ml Methanol und 30 ml Pentan getropft. Dabei erwärmte sich die Mischung; sie wurde kurze Zeit unter Rückfluss gekocht und dann das überschüssige Methanol, Pentan und das gebildete Diäthylamin bei Normaldruck abdestilliert. Tributylzinn-methoxid ging im Vakuum bei 98-100°C/1 Torr über (Lit. 101-102°/2 Torr). Das Destillat war stickstoffrei. Die Ausbeute belief sich auf 8.50 g = 96% d.Th.

Ergebnis: Tributylzinn-methoxid wurde aus Tributylzinn-diäthylamid durch Umsetzung mit Methanol als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Versuch 40

Zweck: Darstellung von Zinn(IV)-methoxid durch Methanolyse von Zinn-tetrakis-diäthylamid.

Durchführung:

$$Sn(NÄt_2)_4 + 4\ MeOH \longrightarrow Sn(OMe)_4 + 4\ HNÄt_2.$$

Eine Kirsche mit 2.85 g (= 7.0 mMol) Zinn-tetrakis-diäthylamid wurde in einer Falle der Hochvakuumapparatur unter 5 ml Pentan zerschlagen. Darauf wurden 5 ml Methanol kondensiert, aufgetaut und 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann im Hochvakuum abdestilliert und im Destillat das Amin durch Titration mit 0.1n Schwefelsäure bestimmt. Im ersten Destillat waren 24.3 mMol Amin enthalten. Das übrige Amin wurde von dem festen Zinn(IV)-methoxid hartnäckig zurückgehalten und konnte erst durch gelindes Erwärmen (+40°C) und mehrstündiges Destillieren bei laufender Hg-Pumpe entfernt werden. Das so gewonnene zweite Destillat enthielt 3.4 mMol Amin. Insgesamt wurden also 27.7 mMol Diäthylamin erfasst, das sind 98.9% des nach obiger Gleichung zu erwartenden.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Zinn-tetrakis-diäthylamid mit Methanol wurde Zinn(IV)-methoxid als weisse, amorphe, feuchtigkeitsempfindliche Substanz erhalten.

Versuch 41

Zweck: Darstellung von Triäthylzinn-boranat durch Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Diäthyläther.

Durchführung:

$$4\ Ät_3SnOMe + 3\ (BH_3)_2 \longrightarrow 4\ Ät_3SnBH_4 + 2\ HB(OMe)_2.$$

Zu 1.30 g (= 5.5 mMol) in einer Falle der Hochvakuumapparatur eingefrorenem Triäthylzinn-methoxid wurden 3 ml Diäthyläther und überschüssiges Diboran (28 mMol $LiBH_4$) destilliert. Beim Auftauen bis -78°C entstand zunächst eine klare Lösung, die sich allmählich eintrübte. Die Reaktionsmischung blieb 6 Stunden lang bei -78°C, dann wurde gekühlt und bei Badtemperaturen von -110° bis -78°C überschüssiges Diboran, gebildetes Dimethoxyborin und der Diäthyläther entfernt.

Analyse: Auf den in der Reaktionsfalle verbliebenen Rückstand wurden 5 ml Methanol kondensiert. Beim Auftauen bis Raumtemperatur bildeten sich 2 Phasen. Der entwickelte Wasserstoff wurde getöplert.

v = 255 ml p = 92.7 Torr T = 292.4°K
= 1.30 mMol Wasserstoff.

Dann wurde die Falle von der Hochvakuumapparatur abgenommen, die methanolische Lösung mit Mannit versetzt und die vorhandene Borsäure mit 0.1n Natronlauge gegen BTB titriert.
Verbrauch 0.1n Natronlauge: 12.3 ml = 1.23 mMol Bor.

Ergebnis: Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff im Rückstand betrug 1.23 : 1.30 = 1 : 1.06, d.h. das Dimethoxyborin (B : H = 1 : 1) war noch nicht vollständig entfernt. Das erwartete Triäthylzinn-boranat hat sich bei der Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C bereits zersetzt. Anlass dazu könnte die Lewisbase Diäthyläther gewesen sein.

Versuch 42

Zweck: Darstellung von Triäthylzinn-boranat durch Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran in Pentan bei -78°C.

Durchführung: Zu 1.30 g (= 5.5 mMol) in 4 ml Pentan gelöstem Triäthylzinn-methoxid wurde in der Hochvakuumapparatur überschüssiges (28 mMol $LiBH_4$), ätherfreies Diboran kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde bei -78°C 3 Stunden lang gerührt und dann bei Badtemperaturen von -120° bis -78°C alles im Hochvakuum Flüchtige entfernt.

Analyse: Auf den in der Reaktionsfalle verbliebenen Rückstand wurden 3 ml Methanol kondensiert und auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei traten wieder 2 flüssige Phasen auf. Der entwickelte Wasserstoff wurde getöplert.

v = 251 ml p = 24.0 Torr T = 292.4°K
= 0.33 mMol Wasserstoff.

Anschliessend wurde aus einem -30°C Bad Methanol und der Borsäuremethylester abdestilliert. Im Destillat wurde nach Zugabe von Mannit die Borsäure mit 0.1n Natronlauge gegen BTB titriert.
Verbrauch 0.1n Natronlauge: 3.15 ml = 0.315 mMol Bor.
Bei der Destillation verblieben 1.10 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit als Rückstand. Sie wurde als Triäthylzinnhydrid identifiziert. Die Ausbeute belief sich auf 96.6%.
Tension: gefunden 4.0 Torr/20.3°C; Lit. [25] 4.0 Torr/20.3°C.
Brechungsindex: gefunden 1.4721/23°C; Lit. [25] 1.4725/20°C.
Das erhaltene Triäthylzinnhydrid enthielt kein Bor mehr, durch vorsichtige Oxydation mit Luftsauerstoff wurden daraus weisse Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 44°C ($Ät_3SnOH$: Fp. 44-45°C).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triäthylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan wird kein Triäthylzinn-boranat erhalten, sondern Triäthylzinnhydrid.

Versuch 43

Zweck: Versuch der Darstellung von Triphenylzinn-boranat durch Umsetzung von Triphenylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$4\ Ph_3SnOMe + 3\ (BH_3)_2 \longrightarrow 4\ Ph_3SnBH_4 + 2\ HB(OMe)_2.$$

In eine Falle der Hochvakuumapparatur wurden auf 2.00 g (= 5.25 mMol) Triphenylzinn-methoxid 5 ml Pentan und überschüssiges (15 mMol $LiBH_4$), ätherfreies Diboran kondensiert. Die Reaktionsmischung wurde aufgetaut und 6 Stunden bei -78°C gerührt. Dann wurde gekühlt und bei Badtemperaturen von -120° bis -78°C alles Flüchtige abgezogen.

Analyse: Auf den in der Reaktionsfalle verbliebenen Rückstand wurden 5 ml Methanol kondensiert und der beim Erwärmen bis Raumtemperatur gebildete Wasserstoff getöplert.

v = 251 ml p = 16.3 Torr T = 293.1°K
= 0.224 mMol Wasserstoff

Methanol und der Borsäuremethylester wurden im Hochvakuum entfernt und im Destillat die Borsäure nach Zugabe von Mannit mit 0.1n Natronlauge quantitativ bestimmt.
Verbrauch 0.1n Natronlauge (BTB): 2.25 ml = 0.225 mMol Bor.

Bei Raumtemperatur nicht flüchtig blieben in der Reaktionsfalle 1.82 g farblose Kristalle zurück mit einem Schmelzpunkt von 29-29.5°C (Fp. Ph_3SnH: 26-28°C). Im Infracord wurde ein IR-Absorptionsspektrum im Natriumchlorid-Bereich aufgenommen und als Triphenylzinnhydrid identifiziert (siehe Anhang). Die Ausbeute an Triphenylzinnhydrid betrug 99.0%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Triphenylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan wurde kein Triphenylzinn-boranat, sondern ausschliesslich Triphenylzinnhydrid erhalten.

Versuch 44

Zweck: Darstellung von Tributylzinnhydrid durch Umsetzung von Tributylzinnmethoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$4\ Bu_3SnOMe + (BH_3)_2 \longrightarrow 4\ Bu_3SnH + 2\ HB(OMe)_2.$$

In eine Falle der Hochvakuumapparatur wurden auf 2.20 g (= 6.54 mMol) Tributylzinnmethoxid 5 ml Pentan und überschüssiges (12 mMol $LiBH_4$) Diboran destilliert. Nach vierstündigem Rühren der Reaktionsmischung bei -78°C wurden alle bis -50°C im Hochvakuum flüchtigen Bestandteile abgezogen. Es hinterblieben 1.90 g einer klaren, farblosen Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur keinen Dampfdruck zeigte. Im Infracord wurde davon ein IR-Absorptionsspektrum aufgenommen und als Tributylzinnhydrid identifiziert (siehe Anhang). Die Ausbeute betrug 99.8%.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tributylzinn-methoxid mit Diboran bei -78°C wurde in quantitativer Ausbeute Tributylzinnhydrid als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Versuch 45

Zweck: Darstellung von Diäthylzinn-dihydrid durch Umsetzung von Diäthylzinndimethoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$2\ Ät_2Sn(OMe)_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Ät_2SnH_2 + 2\ HB(OMe)_2$$

In eine Falle der Hochvakuumapparatur wurden zu 1.70 g (= 7.1 mMol) Diäthylzinn-dimethoxid 3 ml Pentan und überschüssiges (14 mMol $LiBH_4$), ätherfreies Diboran destilliert. Die Reaktionsmischung wurde aufgetaut und blieb 20 Stunden

bei -78°C. Da der Rührmagnet vergessen worden war, konnte das anfangs als Bodenkörper vorhandene Diäthylzinn-dimethoxid nicht aufgewirbelt werden. Nach 20 Stunden war alles klar gelöst. Aus einem -120°C kalten Bad wurde die Hauptmenge Diboran abgezogen und dann eine fraktionierte Destillation angeschlossen zur Abtrennung des Diäthylzinn-dihydrids von Pentan und Dimethoxyborin.

A: Falle I - 55°C (p[Torr] $HB(OMe)_2$ = 10.0; $n\text{-}C_5H_{12}$ = 6.8
$Ät_2SnH_2$ = 0.8)
Falle II - 78°C (p[Torr] $HB(OMe)_2$ = 1.2; $n\text{-}C_5H_{12}$ = 0.9
$Ät_2SnH_2$ = 0.1)
Falle III -186°C

B: Ausgangsfalle I (Falleninhalt A FII) -20°C ($Ät_2SnH_2$ = 7.6 Torr)
Falle II -78°C (1.15 g reines $Ät_2SnH_2$)
Falle III -186°C

Das so isolierte Diäthylzinn-dihydrid hatte eine 0°-Tension von 19.5 Torr (Lit. 21.0 Torr [25]). Das IR-Absorptionsspektrum zeigte die Sn-H Schwingung bei 1820 cm^{-1}. Die Substanz zersetzte sich ausserordentlich rasch an der Luft, so dass kein vollständiges Spektrum aufgenommen werden konnte. (Eine Gasküvette stand nicht zur Verfügung.) Die Ausbeute an Diäthylzinn-dihydrid betrug 1.15 g = 90.8 % d.Th.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Diäthylzinn-dimethoxid mit Diboran bei -78°C wurde Diäthylzinn-dihydrid als klare, farblose, luftempfindliche Flüssigkeit erhalten.

Versuch 46

Zweck: Darstellung von Monostannan durch Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$Sn(OMe)_4 + (BH_3)_2 \longrightarrow SnH_4 + 2\ HB(OMe)_2.$$

1.02 g (= 2.60 mMol) Zinn-tetrakis-diäthylamid wurden in der Hochvakuumapparatur zu Zinn(IV)-methoxid umgesetzt (vgl. Versuch 40). Zinn(IV)-methoxid wurde in 5 ml Pentan aufgeschlämmt, eingefroren und überschüssiges (20 mMol $LiBH_4$), ätherfreies Diboran dazukondensiert. Die Mischung wurde vorsichtig bei -110°C aufgetaut, im Verlauf von 4 Stunden auf -78°C erwärmt und blieb unter gelegent-

lichem Rühren 15 Stunden lang bei dieser Temperatur. Während dieser Zeit färbte sich der anfangs weisse Bodenkörper leuchtend gelb. Nach dem Einfrieren wurde inertes Gas festgestellt und getöplert.

v = 257 ml p = 106.0 Torr T = 290.8°K
= 1.502 mMol Wasserstoff

Bei Badtemperaturen von -120° bis -78°C wurde alles im Hochvakuum Flüchtige abgezogen. Es hinterblieb ein gelber, fester Rückstand.

Destillat: Da eine destillative Trennung des Stannans von Diboran schwierig und zeitraubend gewesen wäre, wurden auf das Destillat 10 ml Methanol kondensiert und Diboran vorsichtig zerstört. An den wärmeren Teilen der Apparatur (die in vorhergehenden Versuchen einmal mit Zinn infiziert worden waren) bildete sich dabei ein Zinnspiegel. Nach der vollständigen Zerstörung des Diborans wurde Monostannan durch fraktionierte Destillation abgetrennt.

A: Falle I - 78°C (p [Torr] SnH_4 = 200; n-C_5H_{12} = 0.9
$CH_3OH/B(OCH_3)_3$ = 0.03)
Falle II -120°C (p [Torr] SnH_4 = 9; n-C_5H_{12} < 0.01)
Falle III -186°C reines SnH_4

B: Ausgangsfalle I (Falleninhalt A FII) -78°C
Falle II -120°C reines Pentan
Falle III -186°C reines SnH_4.

Das so isolierte Monostannan hatte bei -118°C eine Tension von 10.0 Torr (Lit. 10.5). Es wurde in eine Wägefalle destilliert und die Ausbeute bestimmt: 88.4 mg = 0.72 mMol = 26.2%.

Rückstand: Auf den bei -78°C nicht flüchtigen, festen, gelben Rückstand wurde Methanol kondensiert und vorsichtig erwärmt. Dabei wurde sehr viel Wasserstoff entwickelt, und der anfangs gelbe Rückstand wurde zunächst braun und ging schliesslich in schwammartiges Zinn über. Der gebildete Wasserstoff wurde in 2 Anteilen getöplert.

I: v = 881 ml p = 116.6 Torr T = 292.0°K
= 5.65 mMol Wasserstoff

II: v = 879 ml p = 93.8 Torr T = 292.7°K
= 4.52 mMol Wasserstoff.

Insgesamt wurden also 10.17 mMol Wasserstoff gefunden. Methanol und der Borsäuremethylester wurden im Hochvakuum aus der Reaktionsfalle abdestilliert.

Im Destillat wurde die Borsäure nach Zusatz von Mannit mit 0.1n Natronlauge gegen BTB titriert.

Verbrauch 0.1n Natronlauge: 30.0 ml = 3.00 mMol Bor.

Das Verhältnis Bor zu Wasserstoff im Rückstand ergab:

$$B : H_2 = 3.00 : 10.17 = 1 : 3.39.$$

Durch den Geruch aufmerksam gemacht, konnte in dem Methanol-Borsäure-methylester-Destillat Monostannan durch Reduktion von Silber-Ionen nachgewiesen werden. Dieses Monostannan kann nur bei der Reaktion des Rückstandes mit Methanol entstanden sein.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bei -78°C wurden Monostannan, Wasserstoff und Zinn(II)-boranat erhalten.

Versuch 47

Zweck: Untersuchung der Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung;
Umsetzung von Tributylzinn-diäthylamid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$2\ Bu_3SnNÄt_2 + (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Bu_3SnH + 2\ H_2BNÄt_2.$$

3.60 g (= 9.95 mMol) Tributylzinn-diäthylamid wurden in 5 ml Pentan gelöst und in einer Falle der Hochvakuumapparatur eingefroren. Dazu wurde überschüssiges (35 mMol $LiBH_4$) Diboran kondensiert. Nach dem Auftauen bis -78°C waren 2 Schichten erkennbar. Die Reaktionsmischung blieb 20 Stunden lang bei -78°C, dabei nahm der Dampfdruck über der Lösung um 75 Torr ab. Dann wurde bei Badtemperaturen von -120° bis -78°C überschüssiges Diboran und Pentan abdestilliert. Beim Erwärmen der Reaktionsfalle auf Raumtemperatur destillierte langsam etwas über. Die Anwesenheit von Bor und Stickstoff im Destillat und sein hydrolytisches Verhalten zeigte, dass es sich um ein Borazen handelte. Von dem bei Raumtemperatur nicht destillierten Rückstand in der Reaktionsfalle wurde im Infracord ein IR-Absorptionsspektrum angefertigt und als Tributylzinnhydrid identifiziert. Das IR-Spektrum zeigte keine B-H Bande mehr. Der Rückstand war stickstoffrei. Es wurden 2.73 g Tributylzinnhydrid erhalten, das entspricht 94.5% des eingesetzten Tributylzinn-diäthylamid.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Tributylzinn-diäthylamid mit Diboran bei -78°C wurden Tributylzinnhydrid und Borazen erhalten.

Versuch 48

Zweck: Darstellung von Monostannan durch Umsetzung von Zinn-tetrakis-diäthylamid mit Diboran bei -78°C in Pentan.

Durchführung:

$$Sn(NÄt_2)_4 + 2\,(BH_3)_2 \longrightarrow SnH_4 + 4\,H_2BNÄt_2.$$

1.65 g (= 4.05 mMol) Zinn-tetrakis-diäthylamid wurden in 5 ml Pentan gelöst und in einer Falle der Hochvakuumapparatur eingefroren. Dazu wurde überschüssiges (25 mMol $LiBH_4$), ätherfreies Diboran kondensiert. Beim Auftauen der Mischung bei -95°C trat heftige Reaktion ein unter Rot-Braun-Färbung. Einiges war dabei an wärmere Apparaturteile gespritzt und zersetzte sich dort unter Zinnabscheidung. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stunden lang bei -78°C gerührt. Dabei nahm der Dampfdruck über der Lösung laufend ab. Das Kühlbad musste ständig kontrolliert werden, da es sich rasch erwärmte. Während der Reaktion entstand Wasserstoff, der abgetöplert und quantitativ bestimmt wurde.

v = 253 ml p = 39.5 Torr T = 291.0°K
= 0.551 mMol Wasserstoff.

Dann wurden Diboran, Monostannan und Pentan abdestilliert. Im Destillat wurde Diboran mit Methanol zerstört und Monostannan durch fraktionierte Destillation gewonnen.

A: Falle I - 78°C (p [Torr] SnH_4 = 200; $n\text{-}C_5H_{12}$ = 0.9
$CH_3OH/B(OCH_3)_3$ = 0.03)
Falle II -120°C (p [Torr] SnH_4 = 9; $n\text{-}C_5H_{12} < 0.01$)
Falle III -186°C reines SnH_4

B: Ausgangsfalle I (Falleninhalt A FII) -78°C
Falle II -120°C reines Pentan
Falle III -186°C reines SnH_4.

Das so gewonnene Monostannan hatte bei -105°C eine Tension von 32 Torr (Lit. 32 Torr). Die Ausbeute betrug 100 mg = 20.1% d.Th.
Der in der Reaktionsfalle verbliebene Rückstand (bei -78°C nicht flüchtig) war dunkel-braun-rot gefärbt. Beim Erwärmen über -78°C wurde er unter Gasentwicklung metallisch schwarz-grau. Unter den Zersetzungsprodukten konnte kein freies Diäthylamin nachgewiesen werden.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Zinn-tetrakis-diäthylamid mit Diboran bei -78°C wurden 20% Monostannan und ein tiefgefärbtes, nicht näher untersuchtes Reaktionsprodukt erhalten.

4 Zusammenfassung

41 Polystannan $(SnH_2)_x$

Zur Darstellung von polymerem Zinnwasserstoff $(SnH_2)_x$ wurde Calciumstannid CaSn mit Säuren HX in verschiedenen Reaktionsmedien umgesetzt. Calciumstannid wird von Wasser, wässrigen Säuren, sowie Alkohol schnell zu Zinn (bzw. Zinnsalz) und Calciumsalz (-hydroxid, -alkoholat) zersetzt.

Mit Chlorwasserstoff in Tetrahydrofuran reagiert es bei -78°C nach der Gleichung

$$CaSn + 2\,HCl \longrightarrow Sn + H_2 + CaCl_2.$$

Oberhalb von -78°C reagiert das freigelegte Zinn weiter nach der Gleichung

$$Sn + 2\,HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2.$$

Bei Raumtemperatur laufen beide Vorgänge nebeneinander ab.
Bei Verwendung von wasserfreier Essigsäure geht die Zersetzung nur bis zum Zinn.

Bei der Umsetzung von Calciumstannid mit Jodwasserstoff (Ammoniumjodid) in flüssigem Ammoniak gelingt es, bei -78°C einen festen, bisher unbekannten Zinnwasserstoff darzustellen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$x\,CaSn + 2x\,HJ \xrightarrow{fl.\ NH_3} (SnH_2)_x + x\,CaJ_2.$$

Die Umsetzung gelingt jedoch nur bis zu einer Ausbeute von maximal 10 Mol-% des eingesetzten Calciumstannids. Die in Ammoniak unlösliche, die Oberfläche der CaSn-Partikel bedeckende Schicht polymeren Zinnwasserstoffs verhindert eine weitere Einwirkung von Jodwasserstoff auf Calciumstannid. Das Polystannan $(SnH_2)_x$ lässt sich nicht vom unumgesetzten Calciumstannid abtrennen. Wie erwartet, ist es bei Abwesenheit von Säure bei Raumtemperatur beständig.

Dass es sich bei dem festen Zinnwasserstoff um Polystannan $(SnH_2)_x$ handelt, kann man aus der ähnlich verlaufenden Reaktion von Calciumgermanid mit Jodwasserstoff schliessen, die zu dem bekannten Polygerman $(GeH_2)_x$ führt:

$$x\,CaGe + 2\,x\,HJ \xrightarrow{fl.\ NH_3} (GeH_2)_x + x\,CaJ_2\ .$$

42 Zinn(II)-boranat $Sn(BH_4)_2$

Bei der Reaktion von Zinn(II)-halogeniden mit Lithiumboranat werden nur halogenhaltige Komplexe erhalten.
Reines Zinn(II)-boranat kann durch Umsetzung von Zinn(II)-methoxid mit Diboran bei -78°C als erstes Boranat der Elemente der 4.Hauptgruppe des Periodensystems dargestellt werden:

$$2\ Sn(OMe)_2 + 3\ (BH_3)_2 \longrightarrow 2\ Sn(BH_4)_2 + 2\ HB(OMe)_2.$$

Als geeignetstes Reaktionsmedium wurde Diäthyläther gefunden. Zinn(II)-boranat ist eine gelbe, feste, im Hochvakuum bei -78°C nicht flüchtige Substanz. Es zersetzt sich oberhalb von -65°C bei langsamem Erwärmen zu Zinn, Diboran und Wasserstoff. Bei rascher Temperatursteigerung zerfällt es explosionsartig in die Elemente. -

43 Organozinn(IV)-methoxide $R_nSn(OMe)_{4-n}$

Folgende Verbindungen wurden durch Reaktion der entsprechenden Chloride mit Natriummethylat gewonnen: Triäthylzinn-methoxid $Et_3Sn(OMe)$, Diäthylzinn-dimethoxid $Et_2Sn(OMe)_2$ und Dimethylzinn-dimethoxid $Me_2Sn(OMe)_2$.
Versuche zur Darstellung von Trimethylzinn-methoxid $Me_3Sn(OMe)$ waren nicht erfolgreich. Trimethylzinn-methoxid lagert sich unter anionischer Wanderung einer Methylgruppe zu Zinntetramethyl und Dimethylzinn-dimethoxid um. Trimethylzinn-methoxid wurde nur als instabiles, azeotropes Gemisch mit Zinntetramethyl erhalten.
Durch Methanolyse von Zinnamiden wurden die Verbindungen Tributylzinn-methoxid $Bu_3Sn(OMe)$, Triphenylzinn-methoxid $Ph_3Sn(OMe)$ und Zinn(IV)-methoxid $Sn(OMe)_4$ dargestellt.

44 Organostannane R_nSnH_{4-n}

Bei der Umsetzung von Organozinn-methoxiden $R_nSn(OMe)_{4-n}$ mit Diboran bei -78°C konnten keine Organozinn-boranate $R_nSn(BH_4)_{4-n}$ gefasst werden. Diese zerfallen offensichtlich bereits unterhalb von -78° unter Diboranabspaltung. Man erhält so die entsprechenden Stannane R_nSnH_{4-n} in ausgezeichneten Ausbeuten.

Bei der Reaktion von Zinn(IV)-methoxid mit Diboran bei -78°C werden Monostannan, Wasserstoff und Zinn(II)-boranat gebildet.

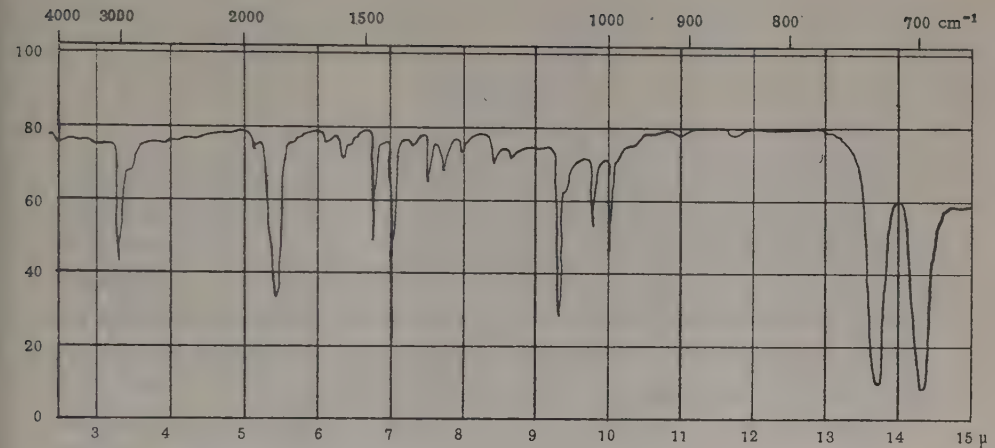
Lässt man Diboran bei -78°C auf Tributylzinn-diäthylamid $Bu_3Sn(NÄt_2)$ einwirken, so erhält man Borazen $BH_2(NÄt_2)$ und Tributylzinn-hydrid Bu_3SnH in fast quantitativer Ausbeute. Bei der analogen Umsetzung von Zinn-tetrakis-diäthylamid $Sn(NÄt_2)_4$ mit Diboran dagegen wurden nur 20% Monostannan SnH_4 erhalten. Ausserdem entstand Wasserstoff und ein dunkel-braun-rotes Reaktionsprodukt, das nicht näher untersucht wurde.

5 Literaturverzeichnis

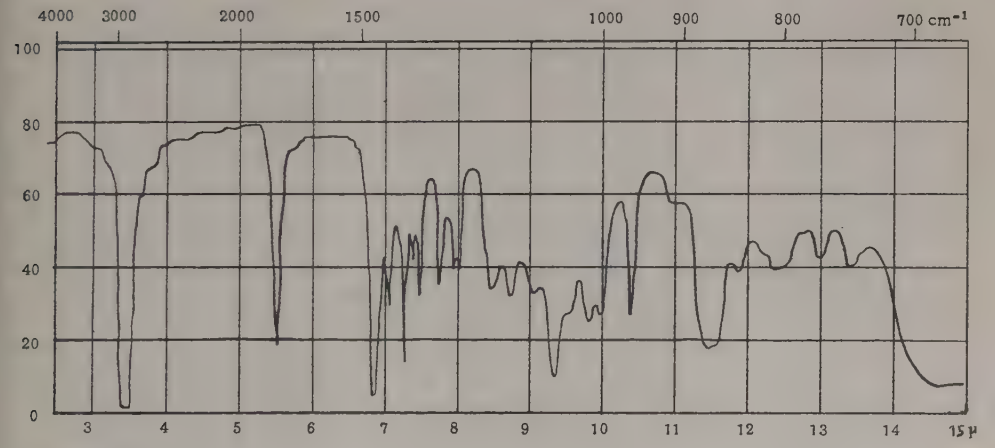
1. J.W.Jolly, Angew.Chem. 72, 268 (1960).
2. W.Hume-Rothery, J.Inst.Metals 35, 295 (1926).
3. P.Eckerlin, H.J.Meyer u. E.Wölfel, Z.anorg.Ch. 281, 322 (1955).
4. E.Hellner, Z.anorg.Ch. 261, 226 (1950).
5. P.Royen u. R.Schwarz, Z.anorg.Ch. 211, 412 (1933).
6. P.Royen u. R.Schwarz, Z.anorg.Ch. 215, 295 (1933).
7. R.Schwarz u. F.Heinrich, Z.anorg.Ch. 221, 277 (1935).
8. W.Johnson u. S.Isenberg, J.Am.Chem.Soc. 57, 1349 (1935).
9. F.Fehér u. W.Tromm, Z.anorg.Ch. 282, 29 (1955).
10. F.Fehér u. J.Cremer, Z.anorg.Ch. 297, 14 (1958).
11. Ch.W.Kraus u. E.S.Carney, J.Am.Chem.Soc. 56, 766 (1934).
12. R.Schwarz u. P.Royen, Z.anorg.Ch. 215, 288 (1933).
13. N.Wiberg, Diplomarbeit München 1959.
14. A.Stock u. C.Somieski, Ber. 49, 111 (1916).
15. M.Schütze, Angew.Chem. 70, 697 (1958).
16. H.Lund u. J.Bjerrum, Ber. 64, 210 (1931).
17. G.Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", S.546 ff.
18. G.Wittig u. H.Hartmann, Ber. 72, 1387 (1939).
19. K.A.Kotscheschkow, Ber. 66, 1661 (1933).
20. O.Klejnot, Dissertation München 1955.
21. H.I.Schlesinger u. A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 60, 290 (1938).
22. A.N.Nesmejanow, I.F.Lutsenko u. S.V.Ponomarew, Doklady Akad.Nauk SSSR, 124, 1073 (1959), C.A. 53, 14984 (1959).
23. G.P.Mack u. E.Parker, US Patent 2 700 675, C.A. 50, 397 (1956).
24. I.M.Thomas, Canadian Journ. of Chem. 39, 1386 (1961).
25. C.R.Dillard, E.H.McNeill, D.E.Simmons u. J.B.Yeldell, J.Am.Chem.Soc. 80, 3607 (1958).
26. H.H.Anderson, J.Am.Chem.Soc. 79, 4913 (1957).
27. E.R.Lippincott u. M.C.Tobin, J.Am.Chem.Soc. 75, 4141 (1953).
28. A.Ladenburg, Ann.Suppl. 8, 55 (1872).
29. C.A.Kraus u. R.H.Bullard, J.Am.Chem.Soc. 51, 3605 (1929).
30. H.Kriegsmann u. S.Pischtschan, Z.anorg.Ch. 308, 212 (1961).
31. G.P.Mack, US Patent 2 745 820, C.A. 51, 6219 (1957).
32. D.L.Alleston u. A.G.Davies, J.Chem.Soc. 1962, 2050.
33. D.C.Bradley, E.V.Caldwell u. W.Wardlaw, J.Chem.Soc. 1957, 4775.
34. A.B.Burg u. H.I.Schlesinger, J.Am.Chem.Soc. 55, 4020 (1933).

35. R.K.Ingham, S.D.Rosenberg u. H.Gilman, Chem.Rev. 60, 459 (1961).
36. A.K.Holliday u. W.Jeffers, J.inorg.nucl.Chem. 6, 134 (1958).
37. A.B.Burg u. J.R.Spielmann, J.Am.Chem.Soc. 83, 2667 (1961).
38. H.Gilman u. H.W.Melvin, J.Am.Chem.Soc. 71, 4050 (1949).
39. H.Gilman u. S.D.Rosenberg, J.Am.Chem.Soc. 75, 3592 (1953).
40. B.Rice, J.A.Livasy u. G.W.Schaeffer, J.Am.Chem.Soc. 77, 2750 (1955).
41. E.Wiberg u. D.Schmid, unveröffentlicht.
42. H.I.Schlesinger, R.T.Sanderson u. A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 61, 536 (1939).
H.I.Schlesinger u.a. J.Am.Chem.Soc. 62, 3421 f (1940).
43. H.I.Schlesinger, H.C.Brown, H.R.Hoekstra u. L.R.Rapp, J.Am.Chem.Soc. 75, 199 (1953).
H.I.Schlesinger u. H.C.Brown, US Patent 2 461 662, C.A. 43, 4684 (1949).
44. G.J.M. van der Kerk, J.G.Noltes u. J.G.A.Luijten, J.Appl.Chem. 7, 366 (1957).

Anhang IR-Spektren



Ph_3SnH



Bu_3SnH

Lebenslauf

Am 16.März 1937 wurde ich in Berlin geboren als Tochter des Versicherungskaufmanns Gerhard Kula und seiner Ehefrau Anna, geb. Riedel. 1955 bestand ich die Reifeprüfung an der Theresienoberschule in Berlin N 54. Anschliessend arbeitete ich 1 Jahr als Praktikantin im Institut für Angewandte Silikatforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften. Seit dem Wintersemester 1956/57 studierte ich Chemie zunächst an der Humboldt-Universität Berlin und ab Sommersemester 1959 an der Universität München. Das Diplomhauptexamen legte ich im Februar 1960 ab. Die Durchführung meiner Diplom- und Doktorarbeit erfolgte unter der Leitung von Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. E.Wiberg.